



THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest
Discipline ou spécialité : *Génie des procédé et de l'environnement*

Présentée et soutenue par *Timea STEGER LUKACS*
Le 16 Décembre 2009

Titre : *Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives*

JURY

Michel Meyer: Directeur de thèse
Jean-Michel Reneaume: Rapporteur
Peter Lang: Rapporteur
Zoltan Lelkes: Co-directeur de Thèse
Endre Rév: Membre
David Rouzineu: Membre
Matthias Brehelin: Membre

Ecole doctorale : *Mécanique, Énergie, Génie civil et Procédé*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*
Directeur(s) de Thèse : *Michel Meyer, Zoltan Lelkes*
Rapporteurs : *Jean-Michel Reneaume, Peter Lang*

Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives

Résumé :

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègre la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concerne l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous produits. Une méthodologie de conception systématique, générale et hiérarchisée de la distillation réactive discontinue avec des réactions consécutives est présentée dans ce manuscrit. La méthode élaborée est présentée sur la la transestérification du carbonate de diméthyle par le procédé de distillation réactive discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire. Après l'acquisition de données physico-chimiques de base nécessaire à notre méthode, une nouvelle méthode de l'analyse de faisabilité pour les systèmes multiréactifs et multiconstituant a été développée. L'étape suivante est l'analyse de sensibilité afin d'explorer les effets des paramètres du procédé. Une configuration faisable, qui est entièrement réactive avec une alimentation dans la partie supérieure et inférieure de la colonne et avec un bac intermédiaire a été choisie et étudiée au cours de l'analyse de sensibilité par des simulations rigoureuses effectuées en utilisant le logiciel ProSIM Batch.

Mots clés : distillation réactive, réaction consécutive, conception, transestérification du carbonate de diméthyle, analyse de faisabilité

A reaktív desztilláció vizsgálata középtartályos oszlopban konszekutív reakciók jelenlétével

Összefoglalás :

A reaktív desztilláció hatékonyságnövelés szempontjából az egyik legígéretesebb vegyipari művelet, amely során a reakció és a desztilláció egyazon berendezésben történik. Az eljárás segítségével nagyobb konverzió érhető el, a beruházási és üzemeltetési költség alacsonyabb, valamint az energiafogyasztás és a művelet során keletkező melléktermékek mennyisége kevesebb.

Jelen doktori értekezés a szakaszos reaktív desztilláció egy olyan szisztematikus, általános és hierarchikus tervezési módszerét mutatja be, amely segítségével többkomponensű konszekutív reakciók is vizsgálhatóak. A szakaszos reaktív desztillációra kidolgozott módszer alkalmazását dimetil-karbonát átészterezésén keresztül mutatjuk be középtartályos oszlopban. A módszerhez szükséges fizikai-kémiai adatbázis létrehozását követően, egy új megvalósíthatósági vizsgálati módszer kidolgozására került sor többkomponensű konszekutív reakciókat tartalmazó rendszerek tanulmányozására. Az értekezés második fele bemutatja az elvégzett érzékenységi vizsgálatot, mely során az üzemvitel során fontos műveleti paraméterek hatásait vizsgáltuk. Az érzékenységi vizsgálatához ProSIM Batch szoftvert alkalmaztuk. A vizsgálat elvégzéséhez kiválasztott szakaszos konfiguráció egy teljes hosszában reaktív középtartályos oszlop mind a rektifikáló mind a sztrippelő oszloprészben alkalmazott egy-egy betáplálással.

Kulcsszavak: reaktív desztilláció, konszekutív reakció, tervezés, dimetil-karbonát átészterezése, megvalósíthatósági vizsgálat

Study of reactive distillation in middle vessel column with consecutive reactions

Abstract :

Reactive distillation, a process integrating separation and reaction in a single unit, is one of the best known intensified chemical processes. Major advantages of reactive distillation include higher conversion, reduced investment, operating costs, energy consumption, and quantity of secondary products. A systematic and hierarchic general methodology for conceptual design of multireactive batch reactive distillation (BRD) is presented in this manuscript. The elaborated method is presented on the transesterification of dimethyl carbonate by the process of batch reactive distillation in a middle vessel column. After collecting the physico-chemical basic data necessary for our method, the new method of feasibility analysis for multicomponent and multireactive systems has been developed. The next step is the sensibility analysis, when the effects of the process parameters are analysed. As a configuration feasible a fully reactive configuration of middle vessel column with entrainer feeding to the upper and lower column sections is studied by simulations using ProSIM Batch.

Keywords: reactive distillation, consecutive reaction, conception, transesterification of dimethyl carbonate, feasibility analysis

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier, Péter MIZSEY, Responsable du Laboratoire de Génie Chimique et de l'Environnement de l'Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest et Joël BERTRAND, Responsable du laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, m'avoir accueilli pendant les quatre dernières années respectivement à Budapest et à Toulouse et de m'avoir assuré l'environnement scientifique et technique au cours de ma recherche.

Je remercie le Gouvernement Hongrois et le Gouvernement Français pour avoir financé ma thèse durant ces années.

Je remercie également M. Péter LÁNG et M. Jean Michel RENEAUME pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce mémoire et de siéger au jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Endre RÉV pour son aide considérable qu'elle m'a apportée, et pour avoir accepté de participer au jury de soutenance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Zoltán LELKES et à Monsieur Michel MEYER, mes directeurs de thèse, qui m'ont orienté au quotidien dans mon travail.

Je tiens à remercier M. David ROUZINEAU et M. Mathias BREHELIN pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du Jury.

Je voudrais également remercier à toutes les techniciens du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pour leur aide durant la phase expérimental de mon travail et à toutes les personnes que j'ai croisées au laboratoire pour leurs encouragements, leur soutien et pour leur sympathie.

Je remercie mes parents, ma grand-mère, et toute ma famille pour leur pa-

REMERCIEMENTS

tience, leur soutien et pour leur motivation.

Je remercie très vivement mon mari M. Csaba STÉGER pour ses encouragements dans les moments les plus difficiles et pour son aide professionnel ainsi que pour son soutien moral qui m'a toujours apporté et pour m'avoir témoigné de son amour.

Et un très grand remerciement à ma petite fille, Mademoiselle Borbála STÉGER pour sa patience et sa résistance.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	v
Introduction générale	1
1 Analyse bibliographique	5
1.1 Contexte de l'étude	5
1.1.1 L'intensification des procédés	5
1.1.2 Séparations réactives	6
1.1.3 Distillation réactive	9
1.2 La méthode de conception de la distillation réactive	22
1.2.1 L'analyse de faisabilité de la distillation réactive continue . .	22
1.2.2 Méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue	28
1.2.3 Simulations rigoureuses	28
1.2.4 Experiments	30
1.2.5 Optimisation structurelle et des conditions opératoires . . .	30
2 Cinétique de la transésterification du carbonate de diméthyle	31
2.1 Propriétés thermodynamiques de Méthyl-ethyl carbonate	32
2.2 Modélisation des équilibres entre phases	35
2.3 Estimation théorique de la chaleur de la réaction	37
2.4 Estimation expérimentales de l'équilibre chimique et cinétique des réactions	39
2.4.1 Appareillage et mode d'opérateur	39
2.4.2 Choix du catalyseur	39
2.4.3 Méthode d'analyse	41
2.4.4 Modèle cinétique	44
2.4.5 Résultats expérimentaux	45
2.4.6 Identification paramétrique	46
2.5 Conclusion	53

3	Méthode de l'analyse de faisabilité	55
3.1	Méthode de faisabilité des système contenant une réaction équilibrée : Méthode de Stéger [57]	55
3.1.1	Les bases de la méthode de faisabilité	55
3.1.2	Profil de composition de la section non réactive	56
3.1.3	Profil de composition de la section réactive	58
3.1.4	Conditions de la faisabilité	60
3.1.5	Les étapes d'une étude de la faisabilité	62
3.2	Méthode de faisabilité des systèmes multiréactifs	62
3.2.1	Déduction des équations réactives de modèle	63
3.2.2	La définition des fractions molaires transformées	69
3.2.3	Déduction de l'équation de chemin de bac intermédiaire ou du bouilleur	70
3.3	Méthode de faisabilité des systèmes multiconstituants	75
3.3.1	La recherche de l'intersection des profils dans un espace de dimension 2	75
3.3.2	La recherche de l'intersection des profils dans un espace de dimension n	76
3.4	Conclusion	82
4	L'étude de faisabilité	83
4.1	Configurations réactives de la colonne avec un bac intermédiaire réactif	85
4.1.1	L'analyse à reflux total	85
4.1.2	L'analyse à reflux fini	88
4.2	Configurations avec un bac réactif et avec des sections non réactives de la colonne avec un bac intermédiaire	98
4.2.1	L'analyse à reflux total	98
4.2.2	L'analyse à reflux fini	112
4.3	Analyse de l'effet du taux de production	126
4.3.1	Est-il possible d'épuiser le bac intermédiaire ?	128
4.4	Validation par simulation rigoureuse	130
4.4.1	Estimation de nombre des étages théoriques	131
4.4.2	Validation des profils réactifs	133
4.5	Conclusion	138
5	Analyse de sensibilité	139
5.1	Le point nominal	141
5.2	Les indicateurs	144
5.3	Effet du taux de reflux (R)	146
5.4	Effet du taux de rebouillage (S)	148

5.5	L'effet de la chaleur fournie du bouilleur	150
5.6	L'effet de la chaleur fournie du bac intermédiaire (Q_{mvc})	152
5.7	Effet du débit d'alimentation	155
5.7.1	Effet du débit d'alimentation supérieure (F_d)	155
5.7.2	Effet du débit d'alimentation inférieure (F_w)	158
5.8	Effet de la position de l'alimentation	161
5.8.1	Effet de la position de l'alimentation supérieure	161
5.8.2	Effet de la position de l'alimentation inférieure	164
5.9	L'effet du nombre d'étages	166
5.9.1	L'effet du nombre d'étages d'enrichissement dans la partie supérieure de la colonne	166
5.9.2	L'effet du nombre d'étages d'extractive dans la partie supérieure de la colonne	169
5.9.3	L'effet du nombre d'étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne	171
5.9.4	L'effet du nombre d'étages extractive dans la partie inférieure de la colonne	173
5.10	Conclusion	175
Conclusion générale		179
Annexe		183
A Equilibre entre Phases		185
B Etalonnage		191
C Résultats expérimentaux		195
D Estimation des paramètres utilisée pour des simulations		199
E Résultats des simulations		201
Nomenclature		219
Liste of tableaux		226
Liste of figures		232
Bibliographie		233

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale

De la conséquence de l'activité humaine, du besoin croissant de la population et de l'exploitation des ressources de la Terre a résulté que la préservation de l'environnement est devenue une question primordiale. C'est dans le contexte de la protection de l'environnement que l'expression du développement durable est née, qui est défini en 1987 par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement dans le Rapport Brundtland comme étant :

« Un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. »

Comme tous les secteurs d'activité, l'industrie chimique est concernée par le développement durable et doit satisfaire des normes environnementales et diminuer son impact sur l'environnement.

Dans le contexte actuel du développement durable, l'intensification des procédés devient plus en plus important. L'intensification des procédés a pour objectif d'aboutir à de nouvelles technologies et de nouveaux équipements aussi bien que de nouvelles méthodes et procédures de conception de procédés.

Cette thèse concerne un tel procédé : la distillation réactive. Il s'agit ici d'intégrer au sein d'un même appareil les deux grandes fonctions d'un procédé : la réaction et la séparation. L'utilisation d'une colonne à distiller pour réaliser simultanément des réactions chimiques et la séparation physique des produits s'inscrit donc clairement dans l'évolution actuelle des procédés vers la conception des appareils multi-fonctionnels et l'intensification des procédés.

Les principaux avantages du couplage de la distillation et de la réaction chimique dans un seul appareil sont les suivantes : l'intégration de la séparation des produits, qui améliore la conversion chimique en déplaçant l'équilibre réactionnel ; la chaleur de réaction peut dans certains cas être utilisée directement pour la séparation ; diminution de la formation de sous-produits indésirables par élimination de certains produits en phase vapeur, la distillation offrant des conditions opératoires différentes de celles mises en oeuvre en réacteur simple et enfin la diminution de la taille des équipements. La réalisation simultanée de deux opérations dans un seul appareil conduit d'un point de vue économique à la diminution de l'investissement et des coûts de fonctionnement et d'un point de vue environnemental à la

diminution des sous produits.

Tous les bénéfices potentiels du procédé de distillation réactive s'accompagnent d'une complexité significative dans le développement et dans la conception des procédés due au couplage des phénomènes de la réaction et de la séparation.

Malgré de nombreuses études sur la distillation réactive, l'application industrielle n'est pas toujours répandue. C'est parce que l'étude systématique de son développement n'est pas bien maîtrisée, surtout dans son application en mode opératoire discontinu.

Dans le cadre de travaux franco-hongrois et allemand, un projet d'élaboration d'une nouvelle méthodologie efficace de la conception de distillation discontinue et de distillation réactive discontinue a débuté à la fin des années 90. Ces travaux ont concerné les étapes de faisabilité, les simulations et validation expérimentale laboratoire et échelle pilote du procédé de la distillation discontinue et distillation réactive discontinue.

Dans la continuité de ces travaux scientifiques cette thèse est consacrée au procédé de la distillation réactive discontinue en étudiant plus particulièrement la conception de la distillation discontinue avec des réactions consécutives. La méthode élaborée est présentée sur la production du carbonate de diéthyle et de méthanol par le procédé de distillation réactive discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire.

La présentation de ce travail est articulée autour de six chapitres.

Le Chapitre 1 est consacré à une analyse bibliographique pour présenter l'état de l'art sur la distillation réactive discontinue. Dans ce chapitre le principe de l'intensification des procédés est présenté ainsi que celui des séparations réactive. L'intérêt de la distillation réactive par rapport aux procédés conventionnels est brièvement rappelé ainsi que les contraintes, les éléments de la technologie, les réactions candidates, les différents modes opératoires de la distillation réactive et les configurations possibles de la distillation réactive discontinue. Ensuite, les principales méthodes de conception sont évoquées.

Le Chapitre 2 est dédié à l'étude de la physicochimie de la transestérification du carbonate du diméthyle, qui est la réaction consécutive choisie pour la démonstration de la méthode de la conception de la distillation réactive discontinue en présence des réactions consécutives. La première partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés thermodynamiques, à la présentation du modèle des équilibres entre phases et à l'estimation théorique de la chaleur de la réaction de transestérification de carbonate diméthyle. Ensuite l'identification du modèle de l'équilibre chimique et cinétique est présenté, qui est fondé sur des travaux expérimentaux menés dans le laboratoire de l'INPT-LGC.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation de la méthode de faisabilité de la distillation réactive discontinue. Tout d'abord la méthode de Stéger [58] est présentée, puis cette méthode est généralisée et étendue pour les systèmes multiréactifs et multiconstituants. Les équations réactives pour les systèmes contenant plusieurs réactions consécutives équilibrées sont établies et puis une méthode applicable aux systèmes non réactifs contenant plus de quatre composantes est envisagée.

Dans le chapitre 4 cette nouvelle méthode de conception de la distillation réactive discontinue des systèmes multiréactives est appliquée à la transestérification du carbonate de diméthyle dans une colonne avec un bac intermédiaire.

Le chapitre 5 est dédié à une analyse de sensibilité, qui est faite sur la base des résultats de l'étude de faisabilité. Au cours de cette analyse, les effets les plus importants des paramètres opérationnelles sont envisagés.

Enfin le chapitre 6 concerne les conclusions générales et les perspectives d'études qui peuvent en être tirées.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

Ce chapitre de manuscrit est dédié aux notions théoriques et à l'analyse bibliographique des travaux sur la distillation réactive.

Tout d'abord le contexte général est abordé à savoir l'intensification des procédés, au sein duquel la distillation réactive est née. Son principe, son but et ses applications générales seront présentés. On pourra lire une petite présentation sur l'une des classes des procédés intensifiés, i.e. sur les séparations réactives. Ensuite on parlera de la distillation réactive d'une manière plus détaillée. Les fonctionnements, les applications, les modes opératoires, les avantages et les contraintes de la distillation réactive ainsi que les éléments de technologie, et quelques réactions candidates seront présentés.

A la fin de ce chapitre une analyse bibliographique sera faite sur la conception de la distillation réactive.

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 L'intensification des procédés

Dans le contexte actuel de développement durable, l'intensification des procédés devient plus en plus importante pour satisfaire les normes environnementales et les contraintes économiques. Stankiewicz et Moulin [55] ont donné la définition suivante de l'intensification des procédés :

« L'intensification des procédés consiste à développer des nouveaux équipements ou des nouvelles techniques qui, comparées aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettront de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation d'énergie et la formation de produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre et moins coûteuse. » Ainsi les buts de l'intensification des procédés sont :

- diminution du coût des équipements et d’opération
- amélioration de la sécurité des équipements
- augmentation de la productivité
- diminution de la consommation énergétique
- diminution du coût d’opération
- préservation de l’environnement en diminuant la formation des sous-produits des réactions

L’intensification des procédés permet de très nombreuses et très diverses applications, que Stankiewicz et Moulin [55] regroupent dans deux catégories :

- les équipements (hardware) spécifiques qui sont des appareils nouveaux développés pour atteindre les objectifs cités ci-dessus. Ils s’agit des équipements mettant en oeuvre des réactions chimiques (microréacteurs, réacteurs à disques rotatifs) ou des autres appareils comme les échangeurs de chaleurs compacts ou les mélangeurs statiques.
- les méthodes (software) dédiées à l’intensification des procédés, qui sont des exploitations différentes d’équipements déjà existants. Il s’agit des réacteurs multifonctionnels (distillation réactive), des séparations hybrides (distillation extractive), des sources d’énergies alternatives (ultrasons) ou des diverses méthodes (fluides supercritiques).

1.1.2 Séparations réactives

L’une des classes des procédés intensifiés est constituée par les réacteurs multifonctionnels. Ils sont décrits comme des réacteurs intégrant au moins une autre opération unitaire qui était traditionnellement exécutée dans un appareil séparé. Cette opération peut concerner par exemple le transfert de matière, de chaleur, de quantité de mouvement, ou des changements de phases.

L’intégration de la réaction et de la séparation (transfert de matière) constitue la classe la plus significative de réacteurs multifonctionnels les plus connus et répandus dans l’industrie chimique. Elles sont basées sur l’intégration de différentes fonctions de séparation au sein du réacteur [46].

Selon le procédé traditionnel de la réaction et de la séparation, plusieurs opérations unitaires sont nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée des produits. Après le réacteur, une zone de purification est nécessaire pour séparer les produits des autres constituants comme les sous-produits, les effluents ou les réactifs à recycler (Figure 1.1).

Dans le cas de réactions équilibrées, des étapes de séparation supplémentaires et des recyclages des réactifs sont impérativement nécessaires, car la conversion est thermodynamiquement limitée. De plus dans le cas des réactions exothermiques, la chaleur de la réaction peut aussi causer des difficultés au niveau du contrôle de la température du réacteur ou bien au niveau de l’efficacité du catalyseur et

de la dégradation des produits. Ces étapes supplémentaires, qui exigent plusieurs opérations unitaires, augmentent le coût du procédé.

Selon la conception intensifiée de la séparation réactive, la réaction et la séparation sont effectuées dans le même appareil : le réacteur multifonctionnel (Figure 1.2). En général, la phase de la réaction chimique définit le temps de séjour tandis que la phase additionnelle sert au transfert de matière ou/et d'énergie. Le potentiel chimique des différents constituants entre les différentes phases entraîne un flux de matière à travers l'aire interfaciale. La phase additionnelle peut servir en particulier à transporter les produits de la réaction à l'extérieur de la phase de réaction permettant ainsi de dépasser les limitations de l'équilibre chimique et d'atteindre des conversions plus élevées (le principe de Le Chatelier). Quelques exemples de méthodes de séparation réactive utilisée dans l'industrie chimique sont présentés dans le tableau 1.1.

Ce mémoire est exclusivement centré sur la distillation réactive (en fonctionnement 'batch'). Une description plus détaillée est présentée dans les sections suivantes.

TAB. 1.1 – Différents exemples de procédés de séparation réactive.

Séparation réactive	Phase de la réaction	Phase de transfert	Potentiel de séparations
adsorption réactive	Liquide/Gaz	Solide	coefficients d'adsorption
absorption réactive	Gaz	liquide	coefficients d'adsorption
extraction réactive	Liquide	Liquide	solubilité
cristallisation réactive	Liquide	Solide	point de fusion
distillation réactive	Liquide	Vapeur	températures d'ébullition
séparation membranaire réactive	Liquide	Liquide	polarité

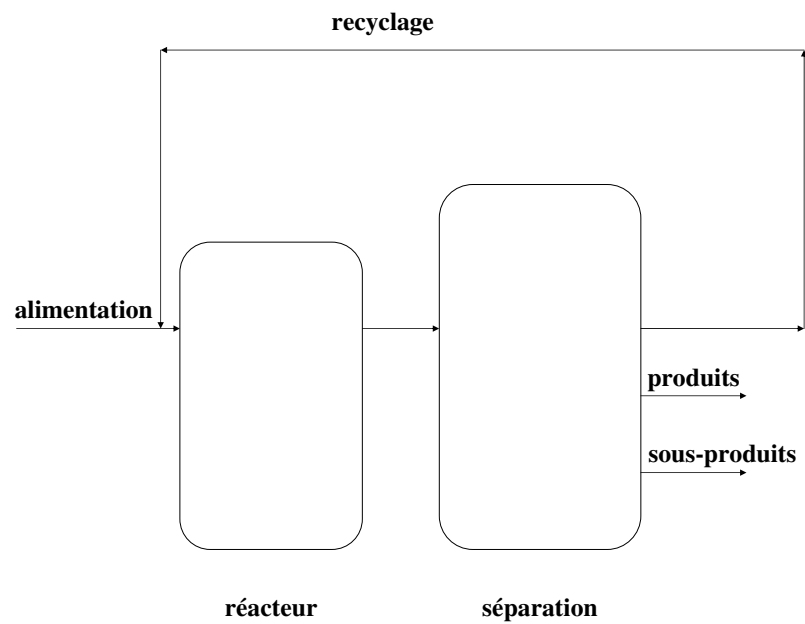


FIG. 1.1 – Conception des procédés classiques

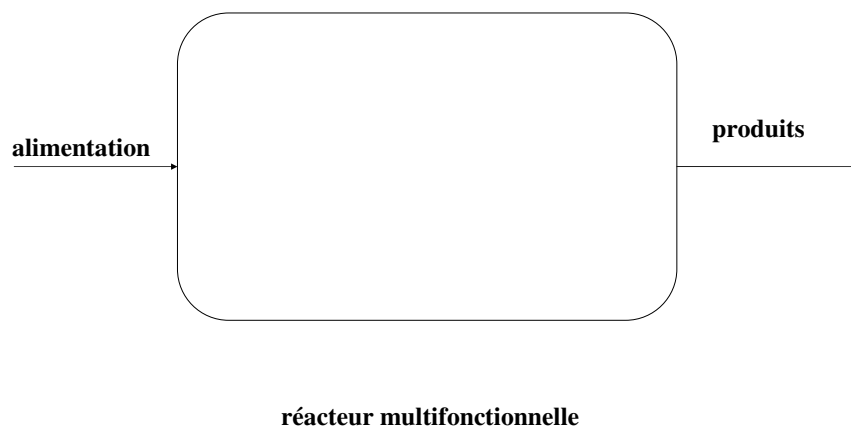


FIG. 1.2 – Conception des procédés intensifiés

1.1.3 Distillation réactive

La distillation réactive est l'un des procédés intensifiés les plus reconnus des séparations réactives. Elle est considérée comme une technique prometteuse, parce que la réaction et la distillation sont rassemblées dans le même équipement. Ce procédé comporte une économie significative en ce qui concerne le coût d'équipement et le coût d'opération.

Le procédé de la distillation réactive est connu depuis plus d'un siècle. Au début leur conception et leur conduite ont été réalisées de manière empirique. Elle n'a été étudiée systématiquement que depuis une trentaine d'années grâce à l'apparition des outils de calcul. Aujourd'hui il existe plus d'un millier d'articles sur le sujet de la distillation réactive qui reflètent l'importance actuelle de ce type de procédé.

Les fonctionnements de la distillation réactive

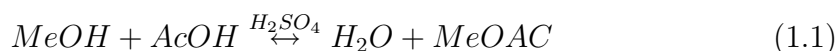
Généralement, les buts principaux de la distillation réactive sont améliorer la séparation, augmenter le taux de conversion de la réaction, augmenter la capacité et la sécurité du procédé.

Bien que l'on parle toujours de séparation réactive, un des deux phénomènes de réaction ou de séparation est souvent considéré comme prenant le pas sur l'autre. Deux fonctionnements différents peuvent alors être distingués :

- La réaction peut être au service de la distillation, s'il faut séparer un mélange 'difficile' telle qu'un mélange azéotropique ou à faible volatilité relative. La séparation donc peut être améliorée en utilisant un autre constituant (agent réactif) qui réagit avec l'un des composants d'origine (composant réactif). Bien sûr, dans ce cas là deux colonnes sont nécessaires, l'une pour séparer le constituant d'origine (inerte) du mélange réactif et l'autre pour récupérer l'agent réactif et éliminer le constituant réactif comme produit. La séparation des p-xylol et m-xylol avec l'alkylation sélective du m-xylol, [45] ou bien la séparation d'iso-butène d'une coupe C4 du pétrole en utilisant la distillation réactive sont quelques exemples de la littérature [56]).
- La séparation peut être au service de la réaction, aussi. Dans le cas des réactions limitées par un équilibre chimique, le taux de conversion des réactions peut augmenter avec la distillation. Comme les produits sont continuellement éliminés du mélange avec la distillation, l'équilibre de la réaction se déplace et il en résulte plus en plus de produits. La production de méthyle tert-butyle éther, [53] ou bien la production de cumène de propène avec le benzène [51] sont quelques exemples de la littérature.

L'application de la distillation réactive

Plusieurs avantages de la distillation réactive existent par rapport à un procédé réactionnel classique. Dans cette section, les avantages sont illustrés au travers de l'exemple du procédé de la production d'acétate de méthyle. La production de l'acétate méthylique (CH_3OOCH_3 , MeOAc) peut être effectuée par la réaction d'estérification de l'acide acétique (CH_3COOH , AcOH) avec méthanol (CH_3OH , MeOH) et catalysée par H_2SO_4 ou par une résine acide.



Procédé conventionnel de production d'acétate de méthyle Le procédé conventionnel utilise un ou plusieurs réacteurs en phase liquide avec un grand excès d'un réactif afin de réaliser une conversion assez élevée. Le flowsheet du procédé conventionnelle se trouve sur le Figure 1.3 [52]. Le réacteur est suivi de huit colonnes de distillation, une extraction liquide-liquide et un décanteur. Ce procédé exige un grand investissement en équipement, un coût énergétique très élevé et une grande quantité des solvants [30].

Procédé intensifié de production d'acétate de méthyle Dans le procédé intensifié (inventé par Eastman Chemical Company [52] dans les années 1920's) la production est entièrement effectuée dans une seule colonne comme le montre la Figure 1.4. Dans cette colonne, une grande pureté d'acétate de méthyle est obtenue sans étapes additionnelles de purification et sans recycler des réactifs qui n'ont pas réagi. En distillant l'acétate de méthyle du mélange réactionnel, la conversion est augmentée sans employer un excès de l'un des réactifs. Comme la réaction est limitée par l'équilibre chimique, l'élimination continue des produits à l'aide de distillation déplace continûment le sens de la réaction dans le sens de la formation des produits.

La colonne contient trois sections différentes. La zone réactive se trouve au dessous de l'alimentation de catalyseur (zone gris sur la Figure 1.4). Le réactif le plus léger, MeOH est alimenté à la section inférieure et l'acide acétique, qui est plus lourd est alimenté à la section supérieure. La section inférieure sert à 'stripper' le MeOH de l'eau. La vapeur en sortant de la section réactive contient de l'azéotrope de MeOAc-MeOH, qui est cassé en alimentant l'acide acétique d'une façon continue dans la section supérieure [30]. Comme dans cet exemple la réaction est catalysée par un catalyseur homogène (H_2SO_4), une étape additionnelle de séparation est nécessaire pour récupérer la catalyseur ou pour purifier les produits de la catalyseur. Bien que l'on puisse utiliser un catalyseur solide qui évite cette étape additionnelle.

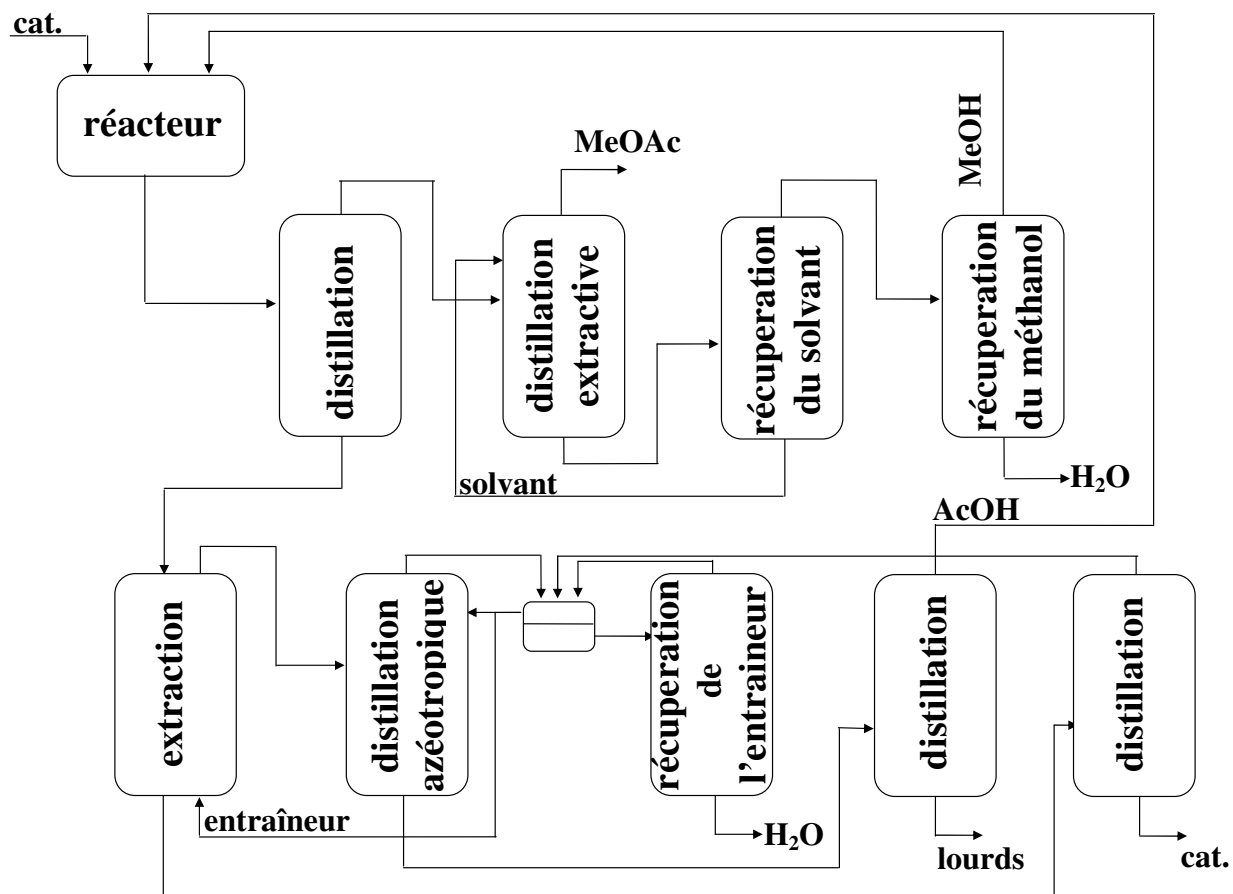


FIG. 1.3 – Procédé classique de production d'acétate de méthyle

Avec cette nouvelle technique, la consommation énergétique et le coût d'investissement est divisée par cinq par rapport au procédé classique[35].

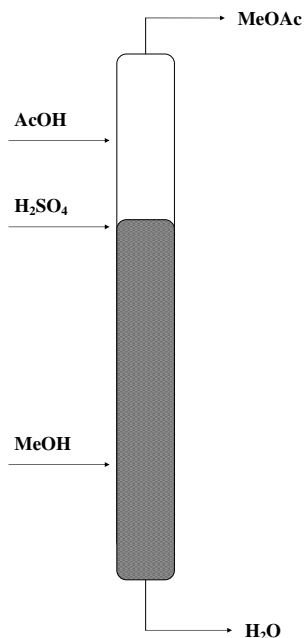


FIG. 1.4 – Procédé intensifié de production d'acétate de méthyle

Avantages de la distillation réactive

Selon l'exemple ci-dessus l'intérêt le plus évident est la réduction totale du volume de l'installation. En utilisant qu'un seul appareil pour réaliser plusieurs opérations différentes simultanément, il en résulte un coût d'investissement et d'opération moins élevé.

L'autre intérêt très important de la distillation réactive est l'amélioration considérable du taux de conversion. La réaction équilibrée peut se déplacer dans le sens des produits en utilisant une séparation d'une façon continue ([30];[35];[8]). Par conséquent une meilleure productivité peut être atteinte avec la distillation réactive.

La formation des sous-produits peut être limitée en appliquant la séparation et la réaction simultanément, car le temps de contact entre les réactifs est réduit, ce qui inhibe les réactions secondaires.

Le risque de dégradation des produits et du catalyseur est plus faible, car le mélange est chauffé qu'une seule fois et la température est limitée par la température

d'ébullition du mélange.

Dans le cas des réactions exothermique, la chaleur générée par la réaction peut être utilisée pour la séparation, ainsi le procédé exige moins de quantité de chaleur au bouilleur ('intégration énergétique').

Contraintes d'application de la distillation réactive

Comme précisé par Malone et Doherty[35], combiner la réaction et la séparation n'est pas toujours avantageux, et dans certains cas, elle ne pourrait même pas être faisable.

La température et la pression de la réaction et de la séparation doivent être compatibles pour que les conditions du procédé soient faisables. Il faut que la température d'opération ne dégrade pas le catalyseur et n'influence pas l'efficacité ou la durée de vie du catalyseur. Atteindre l'équilibre de la réaction exige un temps de séjour assez long, ce qui signifie une rétention significative dans la section réactive. Par contre une rétention importante diminue l'efficacité de la séparation, car elle diminue les aires interfaciales. Comme la réaction nécessite une certain temps de séjour, une rétention de volume plus grande est nécessaire, qui limite la géométrie de la colonne. La structure de catalyseur utilisée dans la colonne de distillation réactive peut générer des limitations externes de transfert de masse, qui peut mener aux changements du taux de réaction et sélectivité de produits [40]. Au cours de la distillation réactive, au moins deux, mais dans certain cas trois phases (si un catalyseur hétérogène est utilisé) existent en même temps qui peut limiter l'équilibre entre les phases par les phénomènes diffusionnels.

L'efficacité de séparation, le temps de séjour et le système de catalyseur doivent donc être ajustés dans tous les cas. Le design systématique est inévitable pour la conception du procédé de la distillation réactive.

Éléments de technologie

On distingue les systèmes selon le type de catalyseurs utilisé au cours du procédé de la distillation réactive [61]. Deux types de catalyseur peuvent être utilisés, soit un catalyseur homogène soit un catalyseur hétérogène. Le catalyseur homogène est dans le même état physique que le mélange réactionnel et le catalyseur hétérogène est dans un état physique différent de ceux du mélange.

Catalyseur homogène Dans la plupart des cas, le catalyseur homogène peut être utilisé, mais comme le catalyseur homogène se mélange avec le mélange réactionnel, une étape supplémentaire est nécessaire pour récupérer le catalyseur ou pour purifier les produits du catalyseur. Cette étape additionnelle augmente le coût d'investissement et d'opération.

La zone réactive est déterminée par l'alimentation du catalyseur homogène ; elle se trouve au dessous de l'alimentation tout le long de la colonne. Aussi souvent le catalyseur cause de la corrosion, telle que les acides qui peuvent oxyder les internes ou la paroi de la colonne. De plus le catalyseur peut réagir avec l'un des constituants en produisant une réaction secondaire.

Au cours de la production d'acétate de méthyle selon la méthode d'Eastman Kodak un catalyseur homogène a été utilisé.

Catalyseur hétérogène A cause des problèmes évoqués de l'utilisation du catalyseur homogène, un nouveau type de catalyseur a été développé : le catalyseur hétérogène. Comme le catalyseur hétérogène ne se mélange pas avec le mélange réactionnel l'étape additionnelle est évitée. Le traitement supplémentaire n'est plus nécessaire, ainsi le coût d'investissement et d'opération est plus petit qu'avec une catalyseur homogène. Par contre des constructions spéciales sont nécessaires pour fixer le catalyseur dans la zone réactionnelle.

Comme il s'agit de particules solides, la localisation de la zone réactionnelle est flexible ce qui permet d'utiliser les colonnes hybrides. Comme la stabilité et l'activité thermique du catalyseur hétérogène sont fonctions de la température et de la pression, ils peuvent changer avec le temps, ce qui peut causer une diminution importante de la vitesse de la réaction dans certain cas. Le principal inconvénient du catalyseur hétérogène est donc sa durée de vie et sa régénération.

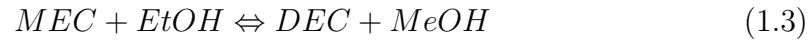
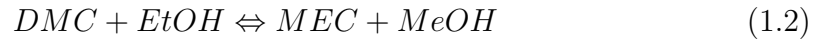
Réactions candidates à la distillation réactive

Les domaines d'application de la distillation réactive sont très nombreux, plus d'une centaine de réactions candidates à la distillation réaction ont été publiées dans ces dernières années. Sharma et Mahajani [61] ont recensé les familles de réactions potentiellement candidates à la distillation réactive. Les auteurs ont classé les soixante dix réactions considérées en groupes différents. Dans cette section seules quelques groupes sont évoqués avec des exemples de la littérature.

Estérification et transestérification L'exemple le plus connu de ce groupe est le procédé Eastman Kodak de la production de l'acétate de méthyle ce qui a été présenté précédemment. D'autres exemples sont la production d'acétate de n-propyl [37] et la production de formate de méthyle ou d'éthyle [62].

La production de diéthyle carbonate (DEC) est un autre exemple pour la réaction de transestérification. Tout au long de ma thèse la transestérification du DMC sera examiné d'une manière plus détaillée. Ce système contient 5 constituants (DMC, $CH_3COCOOCH_3$; ethanol, EtOH, C_2H_5OH ; carbonate de méthyle-éthyle, MEC, $CH_3COCOOCC_2H_5$, méthanol, MeOH, CH_3OH ; carbonate de diéthyle, DEC, $C_2H_5COCOOCC_2H_5$).

entre lesquels des réactions consécutives se déroulent en produisant du DEC et du méthanol.



Etherification La production de méthyle tert-butyle éther (MTBE), de tert-amyl methyl éther (TAME) ou d'ethyl tert-butyl éther sont des exemples très connus, car leurs applications sont très importants comme additifs dans les carburants. Lorsqu'on évoque la distillation réactive, le procédé le plus cité est la production de MTBE à partir du méthanol et de l'isobutène issu de la coupe C4 du pétrole [53].

Le procédé classique est particulièrement complexe à cause de trois azéotropes à température minimale dans la section de séparation. Par contre, le MTBE peut être produit avec une seule colonne de distillation réactive. Méthanol et butènes (isobutène et l'inerte n-butène) sont alimentés continûment dans la colonne et le MTBE est récupéré en pied de colonne. Le contact MTBE/méthanol est limité, ainsi il n'y pas de réaction secondaire [49]. (Figure 1.5)

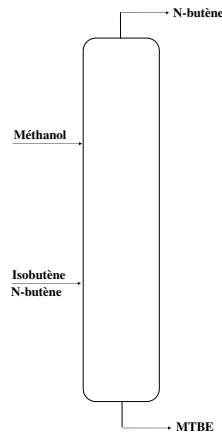


FIG. 1.5 – Production du Méthyle tert-butyl éther (MTBE)

Hydratation ou déshydratation Une des réactions d'hydratation les plus citées est l'hydratation de l'oxyde d'éthylène en mono-éthylène glycol (EG). Le procédé ne consiste qu'une seule colonne et deux alimentations (l'eau et oxyde d'éthylène). Comme la réaction est fortement exothermique, la chaleur de réaction est utilisée pour vaporiser le mélange liquide [60]. (Figure 1.6)

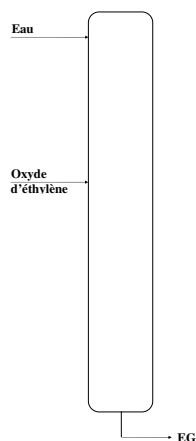


FIG. 1.6 – Production du mono éthylène glycole

Production de polymères La distillation réactive est un outil efficace d'amélioration de la production de nylon et d'autres polyamides. Dans les procédés conventionnels (réacteur à haute pression), les polyamides sont directement préparés par polymérisation d'aminonitriles conduisant à la formation d'intermédiaires nuisibles incomplètement hydrolysés. Ces inconvénients disparaissent par la production de polyamides par des procédés de distillation réactive catalysés par un acide fort [10]. (Figure 1.7)

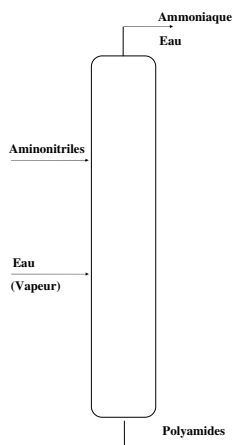


FIG. 1.7 – La production de polymères

Le mode opératoire de la distillation réactive

Comme dans les cas des autres procédés, le mode opératoire de la distillation réactive peut être continu, discontinu ou semi discontinu.

Mode continu Au cours de la distillation réactive continue le mélange réactif est alimenté continûment n'importe où de la colonne et les produits sont soutirés d'une façon continue. Le mode continu est utilisé quand une grande quantité des produits, une qualité constante est nécessaire et quand la composition du mélange est à peu près constante (e.g. pétrochimie).

Mode discontinu. La distillation discontinue est utilisée quand il faut séparer des petites quantités, la composition du mélange change fréquemment, (e.g. industrie pharmaceutique). Le mélange est chargé dans le bouilleur, et les produits sont soutirés en tête de colonne comme distillat ou en pied de colonne comme résidu. Les constituants apparaissent par ordre de volatilité décroissante dans le distillat et par ordre de volatilité croissante dans le résidu.

La distillation réactive discontinue peut être réalisée dans les mêmes types de colonne, que dans les cas des autres types de distillation. La configuration la plus connue est la colonne d'enrichissement ('rectifier') où le produit est soutiré en tête de la colonne comme distillat (1.8.a). La configuration moins utilisée est la colonne d'épuisement ('stripper') où le produit est éliminé en pied de la colonne (1.8.b). Le troisième type de base est la configuration avec un bac intermédiaire ('middle vessel column') où des soutirages sont effectués en tête et en pied de la colonne (Figure 1.8.c). Au delà de ces trois type de base, il existe bien d'autres configurations en utilisant plusieurs bacs de recettes ou des réservoirs se situent le long de la colonne (multivessel). La zone réactive peut être n'importe où tout au long de la colonne si un catalyseur hétérogène est utilisé, sinon elle se situe au dessous de l'alimentation du catalyseur.

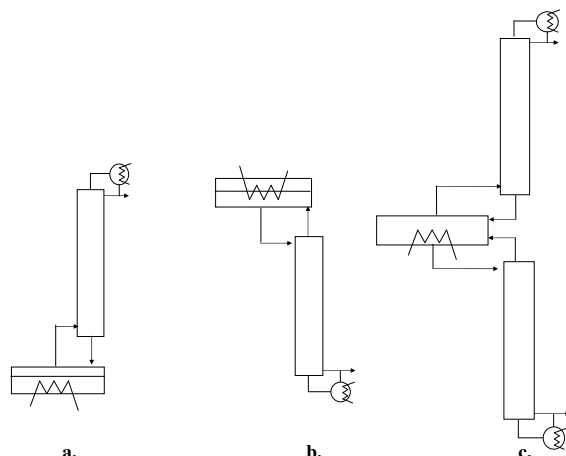


FIG. 1.8 – Les configurations de la distillation discontinue

Mode semi-continue. Le troisième type de mode d'opération est la distillation semi discontinue qui est une distillation discontinue avec une alimentation continue d'un solvant, d'un entraîneur (distillation extractive) ou d'un réactif (distillation réactive). La colonne fonctionne en mode discontinue, et une ou plusieurs alimentation(s) est/sont ajoutée(s) à un endroit quelconque de la colonne.

Dans la littérature la distillation en mode discontinue et semi discontinue souvent sont nommés plus simplement la distillation discontinue ou 'batch'. Dans le reste de mémoire, nous utiliserons la notion discontinue aussi bien que pour les procédés discontinus que pour les semi discontinus.

Configurations hybrides de la distillation réactive discontinue

La distillation discontinue en utilisant une alimentation est nommée distillation extractive discontinue. Une colonne d'enrichissement extractive est divisée en trois zones différentes : le bouilleur, la section d'enrichissement et la section (d'enrichissement) extractive. La section entre le bouilleur et l'alimentation est la section extractive et la section au dessus de l'alimentation est la section d'enrichissement comme il est montré sur la Figure 1.9[66],[59].

Similairement une colonne d'épuisement extractive se divise en trois zones : le bouilleur, la section d'épuisement et la section (d'épuisement) extractive. La section au dessous d'alimentation est la section d'épuisement et la section au dessus d'alimentation (donc entre l'alimentation et le bouilleur) est la section d'épuisement extractive comme il est montré sur la Figure 1.10 [66],[59],[63].

Comme la colonne avec un bac intermédiaire peut considérer comme la combinai-

son d'une colonne d'enrichissement et d'épuisement, elle peut contenir une alimentation dans la section au dessous du bac et une autre dans la section au dessus du bac. La terminologie présentée ci-dessus est valable à une colonne avec bac intermédiaire, aussi comme il est montré sur la Figure 1.11.

N'importe quelle section peut être réactive et non-réactive dans le cas des catalyseurs hétérogènes, alors que dans le cas des catalyseurs homogènes la section réactive est définie par la position de l'alimentation du catalyseur.

Il existe huit configurations possibles de la colonne d'enrichissement ou d'épuisement réactive discontinue en considérant un bac ou bouilleur réactive et au maximum une alimentation par section, en fonction de la position de la zone réactive et de l'alimentation (voire Figure 1.12).

Dans le cas de la colonne avec un bac intermédiaire et en utilisant au maximum une alimentation par section, il existe huit configurations différentes de la section d'enrichissement (Figure 1.12) et huit configurations de la section d'épuisement. La combinaison des sections différents résulte 64 configurations différentes de la colonne avec un bac intermédiaire [57].

Dans ce mémoire un procédé de la distillation réactive en fonctionnement semi-continue est étudiée.

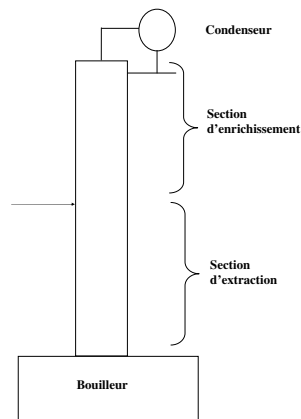


FIG. 1.9 – Les sections de la colonne d'enrichissement discontinue avec une alimentation

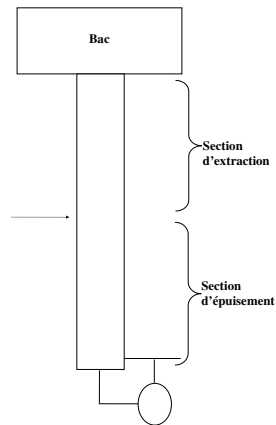


FIG. 1.10 – Les sections de la colonne d'épuisement discontinue avec une alimentation

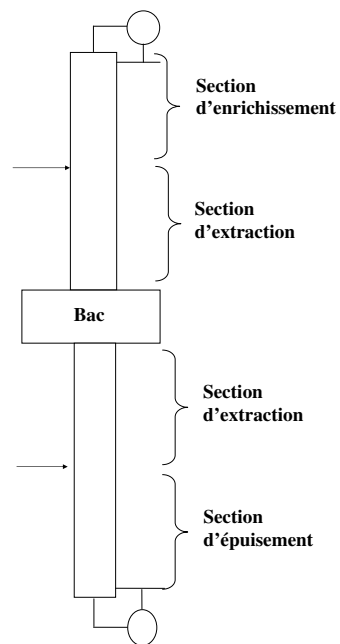


FIG. 1.11 – Les sections de la colonne discontinue avec un bac intermédiaire avec des alimentations

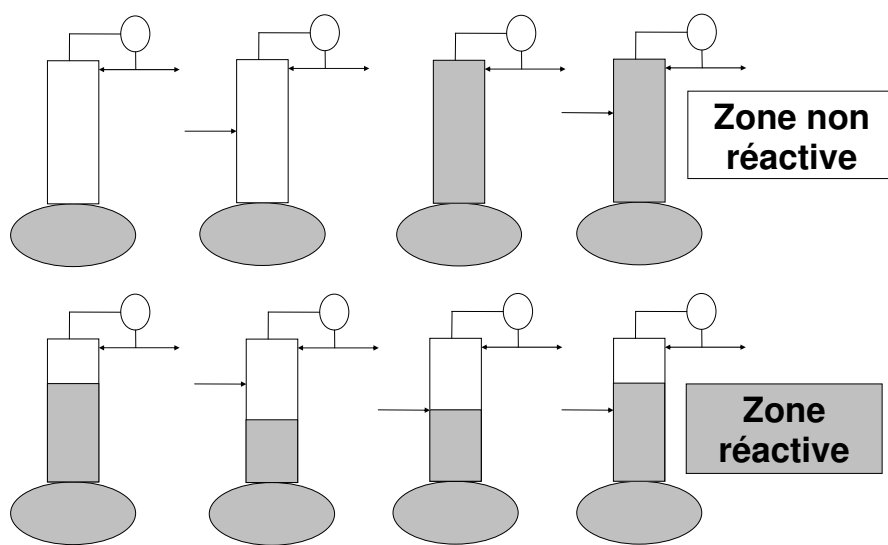


FIG. 1.12 – Les configurations de la colonne à distiller

1.2 La méthode de conception de la distillation réactive

Dans le cas des procédés complexes, comme la distillation réactive, le design détaillé est très important. Une méthode consiste à décomposer la conception ainsi le développement d'un nouveau procédé implique trois étapes : l'étude de faisabilité et des alternatives (1), design et simulations (2), expérimentations (3) [35] ; [57]. La première étape, l'étude de faisabilité sert à trouver des configurations avec lesquelles on peut soutirer les produits souhaités à partir d'un mélange donné [57]. Les méthodes sont basées sur un modèle simplifié avec des approximations thermodynamiques, elles négligent les paramètres techniques telle que la rétention, la hauteur et le diamètre de la colonne. La plupart d'entre elles sont basées sur des techniques graphiques, ce qui facilite la compréhension du système, mais en même temps cela limite son application, car les méthodes graphiques ne peuvent s'appliquer qu'en 2D ou en 3D.

La deuxième étape est basée sur les simulations avec un modèle plus rigoureux pour valider les résultats de l'étude de faisabilité et pour envisager le procédé d'une manière plus approfondie. Au cours des simulations moins d'hypothèses sont utilisées et les résultats sont plus proches de la réalité. Cet étape permet de réaliser une analyse de sensibilité du procédé qui aide à la conception rapide de la troisième étape et à la conduite de la campagne expérimentale.

L'étape expérimentale est inévitable pour valider les calculs théoriques et à cause des effets qui ne sont pas pris en compte au cours des deux premières étapes.

1.2.1 L'analyse de faisabilité de la distillation réactive continue

La première étape de la méthode de conception est l'analyse de faisabilité qui est une étude préalable au cours de laquelle un calcul est exécuté avec un modèle simplifié. Une méthode simple, fiable et rapide est nécessaire pour trouver les configurations faisables et pour estimer les paramètres opératoires les plus importants, telle que le taux de reflux et de rebouillage et le taux d'alimentation pour produire les produits désirés.

Un procédé de séparation est faisable si à partir de la charge initiale, les produits désirés peuvent être retirés [57].

Plusieurs méthodologies pour l'étude préalable de la distillation réactive ont été éditées dans les dernières décennies. Almeida-Rivera et al. ont divisé les méthodes en trois groupes [2] :

- méthodes graphiques
- méthodes basées sur les techniques d'optimisation

- méthodes heuristiques

Les méthodes graphiques utilisent les informations des graphiques calculées pour envisager la faisabilité d'un système. Entre les neuf techniques graphiques détaillés dans [?], les méthodes les plus importantes sont :

- courbes de résidu
- lignes de distillation

Les hypothèses générales appliquées au cours de l'étude de faisabilité sont [57] les suivantes :

- Étages théoriques
- Débits molaires constants
- Régime quasi-permanent dans la colonne
- La perte de charge est négligeable au sein de la colonne
- L'alimentation et le courant de reflux sont à leurs températures de bulle
- La présence des réactions instantanément équilibrées
- Retenues négligeables sur les plateaux
- L'efficacité du catalyseur est constant en fonction du temps
- la chaleur de réaction est négligée

Dans le deuxième groupes il y a trois types de méthode :

- programmation non linéaire nombre entier mélangé (MINLP)
- collocation orthogonale sur les éléments finis (OCFE)
- optimisation dynamique nombre entier mélangé (MIDO)

Méthode de courbe de résidu

La première fois, les courbes de résidu non réactive ont été définies en 1902 [48], mais elles ne sont utilisées pour la conception des procédés de séparation que depuis quelques décennies [24].

Une courbe de résidu de distillation non réactif décrit l'évolution de la composition de la phase liquide restant dans le bouilleur lors d'une distillation simple de Rayleigh [13].

$$\frac{dx}{dh} = x_i - y_i^* \quad (1.4)$$

x_i ou y_i^* sont la composition molaire du composant i dans la phase liquide et la composition molaire du composant i de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur et

$$dh = \frac{V}{U} dt \quad (1.5)$$

où V est le débit molaire vapeur et U est la rétention du liquide. La définition de la courbe de résidu réactive est identique à celle de la courbe de résidu non réactive, mais en présence d'une ou plusieurs réactions. Barbosa et Doherty [4] a défini

l'équation de la courbe de résidu réactive dans le cas des réactions instantanément équilibrées :

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dh} = \tilde{x}_i - \tilde{y}_i \quad (1.6)$$

où \tilde{x}_i et \tilde{y}_i sont la composition molaire transformée du composant i dans la phase liquide et vapeur, et ils sont définis par les équations (1.7) et (1.8).

$$\tilde{x}_i = \frac{\frac{x_i}{\nu_i} - \frac{x_k}{\nu_k}}{\nu_i - \nu_T x_k} \quad (1.7)$$

et

$$\tilde{y}_i = \frac{\frac{y_i}{\nu_i} - \frac{y_k}{\nu_k}}{\nu_i - \nu_T y_k} \quad (1.8)$$

où x_k, y_k et x_i, y_i sont les fractions molaires du composant k et i dans la phase liquide et dans la phase vapeur, ν_k, ν_i sont les coefficients stoechiométriques du composant k et i et ν_T est la somme de coefficient stoechiométrique des composants. Dans le cas d'un taux de reflux infini et d'un nombre de plateaux théoriques infini la courbe de résidu est équivalente à un profil de la colonne de rectification [6];[14]. Dans ce cas t est interprété comme la hauteur adimensionnelle de la colonne à garnissage [31]; [21]. Au cours de l'étude de faisabilité, on utilise cette propriété de la courbe de résidu. Bien que les profils de concentration au sein de la colonne sont différents, en calculant les courbes de résidu, la faisabilité du procédé peut être envisagée sur des considérations purement thermodynamiques.

Les courbes peuvent se présenter graphiquement, ce qui facilite la conception. Par contre les courbes de résidu ne peuvent présenter graphiquement que des systèmes qui possèdent un degré de liberté (DL) au maximum quatre (T; x1; x2; x3). Le degré de liberté diminue avec le nombre de réactions équilibrées (NR) existantes dans le système, car il se porte comme une contrainte dans le système d'équation du modèle de distillation réactive discontinue :

$$DL = NC - \varphi - NR - 1 \quad (1.9)$$

où NC est le nombre de constituants et φ est le nombre de phases du système. La méthode de courbe de résidu est basée sur l'étude des points singuliers [12], [6], [22], [29]. Toutes les concentrations correspondant aux points singuliers satisfont l'équation (1.10).

$$\frac{dx_i}{d\tau} = 0 \quad (1.10)$$

où τ est le temps adimensionnel. Physiquement, les points singuliers d'un système correspondent aux corps purs et aux azéotropes du mélange étudié. Ils existent trois types de points singuliers :

- noeud stable(SN) : les courbes de résidu se dirigent vers ce point

- noeud instable(UN) : les courbes de résidu partent de ce point
- point de selle(S) : les courbes de résidu s’approchent de ce point sans s’y arrêter.

Dans un système le constituant ou le mélange azéotropique le moins volatil doit être un noeud stable et le constituant ou le mélange azéotropique le plus volatil doit être un noeud instable. Par conséquent au cours d’une distillation réactive ou non-réactive le résidu est un noeud stable, le distillat doit être un noeud instable et les points de selle ne peut pas être produits. Il faut noter qu’un système peut contenir plusieurs noeuds stables, instables et points de selle.

Une région de distillation possède un noeud stable et un noeud instables et elle permet de produire les mêmes produits dans la même séquence. Les frontières des régions se dirigent toujours entre des points singuliers et forment des séparatrices ou des frontières.

Sur le Figure 1.13 les courbes de résidu réactif du système de la formation de l’acétate de méthyle sont présentées à titre d’exemple [57]. Le système réactif compte 6 points singuliers, parmi lesquels il y a 2 noeuds stables (ethanol et l’acétate d’éthyle), 3 points de selle(l’acétate de méthyle, l’azéotrope de acétate d’éthyle et ethanol et méthanol) et un noeud instable (l’azéotrope de l’acétate de méthyle et méthanol). La séparatrice des courbes de résidu, qui se trouve entre les deux azéotropes, divise l’espace en deux régions de distillation.

La méthode exige très peu de données et n’exige pas des paramètres opératoires de la colonne. De plus elle comporte des équations différentielles simples pour estimer les profils de concentration de la colonne et les points singuliers peuvent être déterminés graphiquement et en utilisant la condition de l’équation (1.10). Les désavantages de la méthode sont qu’elle ne peut être utilisée que pour étudier la distillation continue ou discontinue à un taux de reflux élevé et que les profils de concentration dans la section extractive ne peuvent pas être estimés avec celle-ci.

Méthode de lignes de distillation

La courbe de distillation représente le profil de concentration calculé étage par étage en présence des réactions.

La méthode peut être appliquée dans toutes les configurations, les débits au sein de la colonne ne sont pas infiniment grands, et le nombre des étages théorique peut être estimé dans toutes les sections. Le désavantage de la méthode des lignes de distillation est que la position des points singuliers ne peut pas être déterminée facilement.

Le calcul d’un profil est commencé à la concentration du produit [7]. La composition dans la phase vapeur au dessus de chaque plateau est calculée avec la courbe opératoire puis la composition dans la phase liquide est déterminée avec un calcul

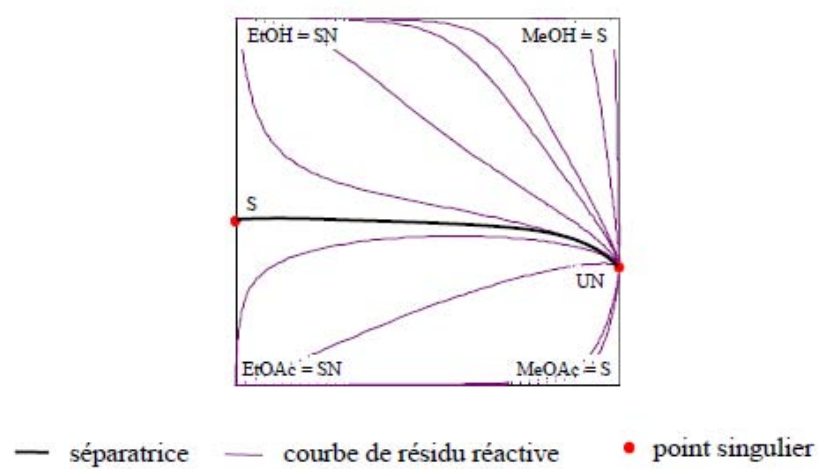


FIG. 1.13 – Le réseau des courbes de résidu réactif du système de la formation de l'acétate de méthyle [57]

du point de rosé (le cas de section d'enrichissement) ou avec un calcul de point de bulle (le cas de la section d'épuisement). Pour des équations des colonnes réactives on utilise la transformation de Doherty (équation (1.7) et (1.8)) [7]. La courbe opératoire de la section ou de la colonne d'enrichissement est la suivante :

$$y_{n+1,i} = \frac{R_{loc}}{R_{loc} + 1} x_{n,i} + \frac{1}{R_{loc} + 1} x_{d,i} \quad (1.11)$$

La courbe d'opérateur de la section de la colonne d'épuisement est la suivante :

$$y_{m+1,i} = \frac{S_{loc}}{S_{loc} + 1} x_{n,i} - \frac{1}{S_{loc} + 1} x_{w,i} \quad (1.12)$$

A cause de la réaction instantanément équilibrée le taux de reflux et de rebouillage changent étage par étage, malgré des enthalpies de vaporisation semblables. Par conséquent un taux de reflux local (R_{loc}) et un taux de rebouillage (S_{loc}) doivent être calculés :

$$R_{loc} = \frac{\bar{L}_n}{\bar{D}} \quad (1.13)$$

$$S_{loc} = \frac{\bar{L}_n}{\bar{W}} \quad (1.14)$$

où \bar{L}_n , \bar{D} et \bar{W} , sont des débits liquides, du distillat et du produit pied transformés définis par les équations (1.15)-(1.16).

$$\bar{L}_n = L_n \left(1 - \frac{\nu_T \cdot x_{n,ref}}{\nu_{ref}} \right) \quad (1.15)$$

$$\bar{D} = D \left(1 - \frac{\nu_T \cdot x_{d,ref}}{\nu_{ref}} \right) \quad (1.16)$$

$$\bar{W} = W \left(1 - \frac{\nu_T \cdot x_{w,ref}}{\nu_{ref}} \right) \quad (1.17)$$

Un réseau des courbes de distillation est calculé et l'intersection des zones des différents types de profils est étudiée. Si un profil d'enrichissement croise un profil d'épuisement et les deux sorties satisfont le bilan matière global (équation (1.18)) le procédé est faisable.

$$\bar{F} \cdot \tilde{x}_{f,i} = \bar{W} \cdot \tilde{x}_{w,i} + \bar{D} \cdot \tilde{x}_{d,i} \quad (1.18)$$

1.2.2 Méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue

Les méthodes de conception de la distillation conventionnelle et extractive sont bien élaborées pour les procédés continus et discontinus. Il existe plusieurs articles sur la méthode de faisabilité de distillation réactive, mais très peu d'entre eux s'occupent de l'étude de distillation réactive en mode discontinue. De nombreuses méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue sont élaborées dans une colonne d'enrichissement, dans une colonne d'épuisement et dans une colonne avec un bac intermédiaire, [17] , [26]. Ils ont utilisé la méthode de courbes de résidu pour prédire les profils de la colonne. La réaction est mise en place uniquement dans le bac et la colonne est entièrement non réactive. Bien que les réactions étudiées sont cinétiquement contrôlée au niveau de l'étude de faisabilité elles étaient toujours considérées comme des réactions instantanément équilibrées. Par contre plusieurs configurations hybrides peuvent aussi exister, qui ne sont pas prises en compte dans ces méthodes.

Espinosa [17] a étudié la formation de l'acétate d'éthyle dans une colonne avec un bac intermédiaire. Il a constaté qu'il y a une seule région de distillation, car il y a un seul noeud stable et un seul noeud instable des courbes de résidu réactive, ainsi il a négligé la présence de la réaction au niveau de l'étude de faisabilité.

1.2.3 Simulations rigoureuses

L'étude de faisabilité ne donne pas des résultats précis à cause des hypothèses simplificatrices. Elle sert à choisir ou à proposer une configuration faisable, qui doit être examinée plus profondément. Cette étape est donc suivie par des simulations plus rigoureuses pour valider ou ajuster les résultats de la première étape, pour approfondir la connaissance du procédé, et pour estimer les tailles d'équipement (e.g. nombre d'étages, diamètre de la colonne), les débits de l'alimentation, le chauffage, les charges de refroidissement, la rétention etc. Les résultats des calculs plus rigoureux sont plus proches de la réalité.

Les modèles dits rigoureux sont basés sur le concept d'étage théorique. La plupart des hypothèses appliquées au cours de l'analyse de faisabilité sont enlevées dans l'étape de simulation, parmi elles, les plus importantes sont la rétention négligeable et les débits molaires constants. Par conséquent les hypothèses retenues pour la formulation du modèle sont les suivantes :

- Les plateaux sont parfaitement agités
- le liquide et le vapeur sortant d'un plateau sont à l'équilibre thermodynamique
- la rétention du vapeur est négligée

- la réaction chimique se déroule uniquement dans la phase liquide
- le temps de transfert du liquide et de la vapeur entre deux étages est négligé

Ils existent de nombreux articles concernant la simulation de la distillation réactive. Dans ces articles deux modèles ont été développés :

- la modèle d'étages d'équilibre
- la modèle d'étages de non équilibre

Le principe du modèle d'équilibre est basé sur l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la vapeur sortant de l'étage. Les équations mathématiques du modèle, bien connues comme les équations 'MESH', pour chaque étages sont les suivantes :

- bilan matière (M-'mass balance')
- équation d'équilibre thermodynamique (E-'equilibrium')
- équation de sommation des fractions molaires (S-'summation')
- bilan d'enthalpie (H-'enthalpy balance')

Le modèle de non équilibre décrit les cinétiques de transfert de matière et de chaleur entre les phases. L'hydrodynamique de l'étage est représenté par deux phases liquide et vapeur, qui circulent contre courant. Il y a une zone diffusionnelle où le transfert de matière et d'énergie ont lieu.

Différents modèles de non équilibre, qui décrivent le transfert entre les phases, ont été définis dans les derniers décennies. Les modèles les plus connues sont les suivantes :

- modèle du film
- modèle de la pénétration
- modèle du renouvellement de surface
- modèle de la diffusion turbulente

Simulations rigoureuses de la distillation réactive discontinue

Le comportement dynamique d'un procédé pose de nombreux problèmes pour la modélisation et la simulation. C'est parce que les différentes variables de la colonne évoluent dans le temps et au sein de la colonne. En plus quelques paramètres peuvent être modifiés au cours de fonctionnement.

Les calculs rigoureux peuvent être réalisés par des simulateurs commerciaux contenant des modèles validés. Quelques simulateurs commerciaux utilisent un modèle quasi statique pour la simulation des procédés discontinus comme le ChemCAD®. D'autres simulateurs comportent des modèles plus détaillés [64] et ils peuvent calculer le démarrage, le fonctionnement dynamique et également l'arrêt des procédés. L'étape de simulation nous permet de réaliser une analyse de sensibilité du procédé. Les résultats de cette analyse aident à la conception rapide de la troisième étape et à la conduite de la campagne expérimentale.

1.2.4 Experiments

L'étape expérimentale est inévitable, car il y a toujours des effets qui ne sont pas pris en compte au cours des simulations. Les résultats doivent être validés et confirmé par les expérimentations à l'échelle laboratoire, puis à l'échelle pilote. Cette étape de la procédure est très coûteuse en temps et aussi économiquement, mais la simulation et l'étude de faisabilité permettent de choisir les expérimentations les plus nécessaires à exécuter.

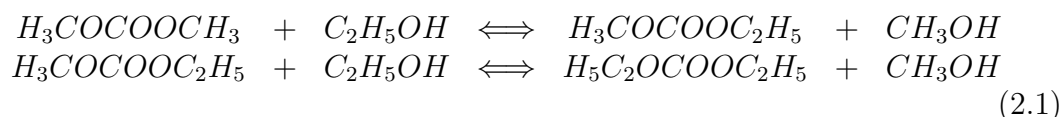
1.2.5 Optimisation structurelle et des conditions opératoires

Après valider les étapes précédentes avec les expériences, la configuration optimale parmi les configurations faisables peut être définie au cours de l'optimisation structurelle. Après définir la configuration optimale, il faut déterminer les conditions opératoires optimales qui assurait un bon compromis entre performance et coût de fonctionnement.

Chapitre 2

Cinétique de la transestérification du carbonate de diméthyle

Dans ce manuscrit, la méthode de conception de la distillation réactive discontinue avec des réactions consécutives sera présentée. Cette méthode élaborée sera démontrée sur un système de deux réactions consécutives. Le système choisi est la transestérification de DMC (DMC) avec de l'éthanol (EtOH), qui se compose de deux réactions consécutives réversibles avec un intermédiaire du carbonate d'éthyle-méthyle (MEC). Le produit principal est le carbonate de diéthyl (DEC), et le méthanol (MeOH) est un produit secondaire. Dans notre cas, tous les deux sont considérés comme des produits désirés.



Certaines propriétés thermodynamiques sont nécessaires pour l'étude de faisabilité, pour le calcul cinétique et pour la simulation de distillation réactive discontinue. Les données thermodynamiques de DMC, DEC, EtOH et MeOH sont fournies dans la base de données de Simulis, mais les données thermodynamiques du MEC sont inconnues. Par conséquent, dans un premier temps les propriétés thermodynamiques de MEC seront déterminées.

Le modèle d'équilibre entre phases sera présenté, ainsi que une estimation théorique de la chaleur des réactions sera faite. L'équilibre chimique et cinétique est estimé par des travaux expérimentaux menés du LGC.

2.1 Propriétés thermodynamiques de Méthyl-ethyl carbonate

Certaines propriétés du MEC ont été trouvées dans bibliographie [34], [33] telle que

- la température d'ébullition :

$$T_{eb} = 109.2^{\circ}C \quad (2.2)$$

- la masse molaire :

$$MW = 104.11g/mol \quad (2.3)$$

- les constantes de l'équation d'Antoine :

$$\ln p_i^{\circ}[Hgm] = 16.82245 - \frac{3376.696}{T[K] - 49.461} \quad (2.4)$$

Cependant la plupart des propriétés restent inconnues. Les valeurs sont alors estimées avec des méthodes thermodynamiques prédictives. Tout d'abord la température de fusion et les valeurs critiques sont estimées, puis le facteur acentrique et de compressibilité. Ensuite l'enthalpie de vaporisation et la capacité calorifique sont déterminées.

La température de fusion et les valeurs critiques ont été estimées avec la méthode de contribution de Joback [44] . Selon la méthode de contribution de Joback, les constituants chimiques peuvent être divisés en groupes fonctionnels. Chaque groupe a sa valeur avec laquelle les propriétés thermodynamiques des composants peuvent être établies en utilisant les équations correspondantes.

- La température de fusion exprimée en Kelvin peut être calculée par l'équation (2.5) :

$$T_{fus} = 122 + \Delta_{T_f} \quad (2.5)$$

- Température critique exprimée en Kelvin peut être calculée par l'équation (2.6) :

$$T_c = T_{eb} \left(0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right)^{-1} \quad (2.6)$$

- Pression critique exprimé en bar peut être calculé par l'équation (2.7) :

$$P_c = \left(0.113 + 0.0032n_{atom} - \sum \Delta_P \right)^{-2} \quad (2.7)$$

- Volume critique exprimée en cm^3/mol peut être calculé par l'équation (2.8) :

$$V_c = 17.5 + \sum \Delta_V \quad (2.8)$$

2.1. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE MEC

Dans les équations (2.5)-(2.8) les valeurs $\Delta_{T_{fus}}$, Δ_T , Δ_P , Δ_V sont estimées par la méthode de contribution. Ces valeurs des groupes fonctionnels sont retrouvées dans [44].

La formule chimique du méthyle-éthyle-carbonate (MEC) contient quatres groupes fonctionnels : $-CH_2-$, $-OCO-$, $-O-$ et deux $-CH_3$. Le calcul détaillé des valeurs critiques de MEC est regroupé dans le tableau 2.1.

TAB. 2.1 – Calcul des valeurs critiques de MEC

Group fonctionnel	n_j	$n_j\Delta_T$	$n_j\Delta_P$	$n_j\Delta_V$	$n_j\Delta_{T_f}$
$-CH_3$	2	0.0282	-0.0024	130	-10.2
$-CH_2-$	1	0.0189	0	56	11.27
$-COO-$	1	0.0481	0.0005	82	53.6
$-O-$	1	0.0168	0.0015	18	22.23
	Σ	0.112	-0.0004	286	76.9
		T_c	P_c	V_c	T_f
		562.6633	38.38777	303.5	198.9

Le facteur acentrique et le facteur de compressibilité peuvent être estimés par les équations (2.9)-(2.11) en utilisant les valeurs critiques précédemment estimées [44].

– Le Facteur acentrique :

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log P_c - 1 = 0.439675 \quad (2.9)$$

où

$$\theta = \frac{T_{eb}}{T_c}$$

– Le facteur de compressibilité critique :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0.249 \quad (2.10)$$

– Le facteur de compressibilité critique de Rackett :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega = 0.251979 \quad (2.11)$$

Le calcul de l'enthalpie de vaporisation (à 298K) s'effectue avec l'équation (2.12) [11].

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \frac{T_r}{T_{br}} \cdot \frac{X + X^{0.13856}}{1 + X^{0.13856}} = 49.65537 [KJ/mol] \quad (2.12)$$

Dans l'équation (2.12) H_{vb} est exprimée à l'aide de l'équation 2.13.

$$\Delta H_{vb} = RT_c T_{br} = \frac{3.978T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}} = 33.0757 [KJ/mol] \quad (2.13)$$

où

$$X = \frac{T_{br}}{T_r} \cdot \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} = 1.56179$$

La capacité calorifique en fonction de la température peut être estimée à l'aide de la méthode de contribution des groupes de Joback [44] en utilisant l'équation (2.14). Le calcul détaillé de la capacité calorifique de MEC est regroupé dans le Tab.2.2

$$Cp^{st}(T) = \left(\sum (n_j \Delta a) - 37.93 \right) + \left(\sum (n_j \Delta b) + 0.210 \right) T + \left(\sum (n_j \Delta c) - 3.91 \cdot 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum (n_j \Delta d) - 2.06 \cdot 10^{-7} \right) \quad (2.14)$$

TAB. 2.2 – Calcul de capacité calorifique de MEC

Group fonctionnel	n_j	$n_j \Delta a$	$n_j \Delta b$	$n_j \Delta c$	$n_j \Delta d$
$-CH_3$	2	39.000	-0.016	$3.06 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-7}$
$-CH_2$	1	-0.909	0.095	$-5.44 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-8}$
$-COO-$	1	2.450	0.040	$4.02 \cdot 10^{-5}$	$-4.52 \cdot 10^{-8}$
$-O-$	1	25.500	-0.063	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$-5.48 \cdot 10^{-8}$
somme		66.041	0.056	$4.03 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-8}$

L'enthalpie standard de formation peut être obtenue à l'aide de la méthode de contribution de groupe de Joback [44] en utilisant l'équation (2.15). Le calcul est détaillé dans le Tab 2.3 :

$$\Delta H_{f,gas}^{st}(298K) = 68.29 + \sum (n_j \cdot \Delta H_j) \quad (2.15)$$

On peut ensuite retrouver l'état standard liquide de référence pour l'enthalpie de formation en ajoutant la valeur de l'enthalpie de vaporisation calculée par l'équation (2.16) [44].

$$\Delta H_{f,liq}^{st}(298K) = \Delta H_{f,gas}^{st} - \Delta H_v = -575.39 - 49.65537 = 625.04537 [KJ/mol] \quad (2.16)$$

TAB. 2.3 – Calcul de l'enthalpie de formation

Group fonctionnel	n_j	$\Delta H_j(KJ/mol)$	$n_j \cdot \Delta H_j(KJ/mol)$
CH_3	2	-76.45	-152.9
CH_2	1	-20.64	-20.64
COO	1	-337.92	-337.92
O	1	-132.22	-132.22
			$\Delta H_{f,gas}^{st} = -575.39$

2.2 Modélisation des équilibres entre phases

L'équilibre liquide vapeur est modélisé avec l'équation modifiée de Raoult-Dalton,

$$y_i P = x_i \gamma_i p_i^\circ \quad (2.17)$$

où P est la pression, γ_i est le coefficient d'activité du composant i dans le mélange liquide, et p_i° est la pression de vapeur du composant pur i . Les coefficients d'activité sont calculés avec le modèle de Wilson de 2-paramètres [34] et les pressions de vapeur avec l'équation d'Antoine sous la forme

$$\ln p_i^\circ[Hgmm] = A - \frac{B}{T[K] + C} \quad (2.18)$$

Les paramètres des modèles sont rassemblés dans les tableaux 2.4 et 2.5 ([34]). Le tableau 2.6 introduit les propriétés importantes du système non réactif à 1 atm. Les points singuliers, les azéotropes et la température de bulle des constituants et des azéotropes du système étudié sont présentés. Le système non réactif étudié contient trois azéotropes binaires, et il n'y a aucun azéotrope ternaire.

TAB. 2.4 – Les paramètres du modèle de Wilson (cal/mol)

Système	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$	$(\lambda_{22} - \lambda_{21})$
MeOH-EtOH	135.8113	-132.0576
MeOH-DMC	771.98	202.44
MeOH-MEC	684.591	203.922
MeOH-DEC	364.177	411.055
EtOH-DMC	522.235	450.581
EtOH-MEC	709.523	164.462
EtOH-DEC	626.606	331.781
DMC-MEC	323.814	-311.777
DMC-DEC	-474.659	1000.0
MEC-DEC	80.9023	-83.1232

TAB. 2.5 – Les paramètres du modèle d'Antoine

Composant	A	B	C
MEC	16.82245	3376.596	-49.461
MeOH	18.58752	3626.548	-34.29
EtOH	18.91198	3800.417	-41.67
DEC	15.56109	2817.835	-84.304
DMC	16.82936	3253.553	-44.25

TAB. 2.6 – Propriétés importantes du système étudié à 1 atm

	Composition (fraction molaire)	Température (°C)	Point singulier
DMC - MeOH	[0.123 ; 0.877]	63.7	noeud instable
MeOH	1	64.5	point de selle
DMC - EtOH	[0.31 ; 0.69]	74.9	point de selle
MEC -EtOH	[0.05 ; 0.95]	78.3	point de selle
EtOH	1	78.5	point de selle
DMC	1	90.0	point de selle
MEC	1	109.2	point de selle
DEC	1	126.0	Noeud stable

2.3 Estimation théorique de la chaleur de la réaction

L'enthalpie de réaction est généralement exprimée à la température de 298K et elle est égale à la somme des enthalpies molaires partielles de formation des constituants multipliées par leur coefficient stoechiométrique [44].

$$\Delta H_r(298K) = \sum_{j=1}^{NC} (\nu_j \cdot \Delta H_{f,j}^{st}(298K)) \quad (2.19)$$

L'enthalpie de réaction varie avec la température à pression constant. Elle peut être calculée par l'équation (2.20) à différente température.

$$\Delta H_r(T) = H_r(298K) - \sum_{j=1}^{NC} \nu_j \cdot \int_{298K}^T C_{p_j} dT \quad (2.20)$$

L'enthalpie de formation des constituants est calculée avec l'équation (2.16), et les données thermodynamiques des constituants sont regroupées dans le Tableau 2.7. Les données thermodynamiques de DMC, DEC, EtOH, MeOH sont prises de [11], et celles de MEC sont calculées.

La chaleur des réactions est calculée avec l'équation (2.19)-(2.20) à différentes températures, et les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.8. Les chaleurs des réactions consécutives et leur somme est aussi présenté dans ce tableau. La somme des chaleurs des réactions est très petite et elle peut être donc considérée constante dans l'intervalle de 298K à 341K.

La constante d'équilibre chimique varie en fonction de l'inverse de la température et est reliée à l'enthalpie standard de réaction (ΔH_r) et à l'énergie libre de Gibbs de réaction (ΔG_r) par la loi de Van't Hoff (equation (2.21)) où l'énergie libre de Gibbs de réaction peut être considérée constante.

$$\ln K_{eq}^a = -\frac{\Delta G_r^{st}}{RT^{st}} - \frac{\Delta H_r^{st}}{R(T - T^{st})} \quad (2.21)$$

Comme la chaleur des réactions ne dépend pas de la température dans l'intervalle examiné, la constante d'équilibre chimique ne dépend pas non plus de la température.

TAB. 2.7 – Données thermodynamiques des constituants pour le calcul de la chaleur des réactions

Constituant	$\Delta H_{f,gas}(298K)$	$\Delta H_{vap}(298K)$	$C_p^{st}(298K)$
DMC	-570.09929	37.17786	99.83515
DEC	-639.10182	43.55838	140.19
MEC(calculé)	-575.39	49.65537	106.33
MeOH	-200.93995	38.02168	43.99706
EtOH	-234.95001	42.52178	65.0832
Constituant	$C_p^{st}(333K)$	$C_p^{st}(338K)$	$C_p^{st}(341K)$
DMC	108.5368	109.7691	110.506
DEC	153.9536	155.8989	157.0619
MEC(calculé)	115.11	116.35	117.09
MeOH	46.43464	46.80787	47.03419
EtOH	70.83329	71.65971	72.15504

TAB. 2.8 – Calcul de la chaleur des réactions

$\Delta H_{r,1}(298K) = 20,74[KJ/mol]$	$\Delta H_{r,2}(298K) = -19,10[KJ/mol]$
$\Delta H_{r,1}(333K) = 20,63[KJ/mol]$	$\Delta H_{r,2}(333K) = -19,04[KJ/mol]$
$\Delta H_{r,1}(338K) = 20,59[KJ/mol]$	$\Delta H_{r,2}(338K) = -19,03[KJ/mol]$
$\Delta H_{r,1}(341K) = 20,57[KJ/mol]$	$\Delta H_{r,2}(341K) = -19,01[KJ/mol]$
$\Sigma \Delta H_r(298K)$	1,64[KJ/mol]
$\Sigma \Delta H_r(333K)$	1,59[KJ/mol]
$\Sigma \Delta H_r(338K)$	1,56[KJ/mol]
$\Sigma \Delta H_r(341K)$	1,56[KJ/mol]

2.4 Estimation expérimentales de l'équilibre chimique et cinétique des réactions

2.4.1 Appareillage et mode d'opérateur

Les expérimentations ont été menées dans un réacteur de 0,5 litre surmonté d'un condenseur. La température du milieu réactionnel est maintenue constante à l'aide d'une double-enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur chauffé par un bain thermostaté (Figure 2.1) et le mélange réactionnel est agité d'une manière constante [9].

Dans tous les cas, les réactifs (DMC et EtOH), dont le volume était de 0,3 l en tout, sont agités et préchauffés à la température correspondante dans le réacteur. Puis le catalyseur a été ajouté. Au cours du déroulement des réactions des échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue prolongée d'une canule munie d'un embout fritté, afin de ne pas prélever de catalyseur solide.

Pour des raisons de sécurité toutes les expériences sont effectuées à une température inférieure à 70°C, comme le point d'ébullition le plus petite est celui de MeOH, qui est 64,5°C.

On a prélevé des échantillons d'environ 1 cm³ et ils sont refroidis à -5°C. Ensuite ils sont gardés dans un congélateur pendant 24 heures. Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

2.4.2 Choix du catalyseur

Un catalyseur est nécessaire pour que la vitesse de réaction de transésterification soit plus grande. Dans la bibliographie, plusieurs types du catalyseur ont été trouvés pour les réactions de transésterification. Les catalyseurs suivants ont été essayés au cours des expériences :

- ZnO, MgO [50]
- Amberlyst-15 [9]
- K₂CO₃ modifiée [67], [20]

En utilisant ZnO et MgO comme catalyseur avec une concentration à 60g/l la réaction ne s'est pas déroulée sur la gamme de 40 à 70°C.

La réaction avec Amberlyst-15 comme catalyseur de 60g/l s'est déroulée, mais l'équilibre de la réaction a été atteint après 7200 minutes. Comme la réaction est si lente, l'Amberlyst-15 n'est pas utilisé comme catalyseur.

Avec le catalyseur K₂CO₃ modifiée les réactions se sont déroulées et atteignent l'équilibre chimique dans une intervalle de temps acceptable (15-20 heures). Il s'est avéré le meilleur catalyseur pour les réactions consécutives de transestérification du carbonate de diméthyl parmi les catalyseurs trouvés dans la bibliographie.

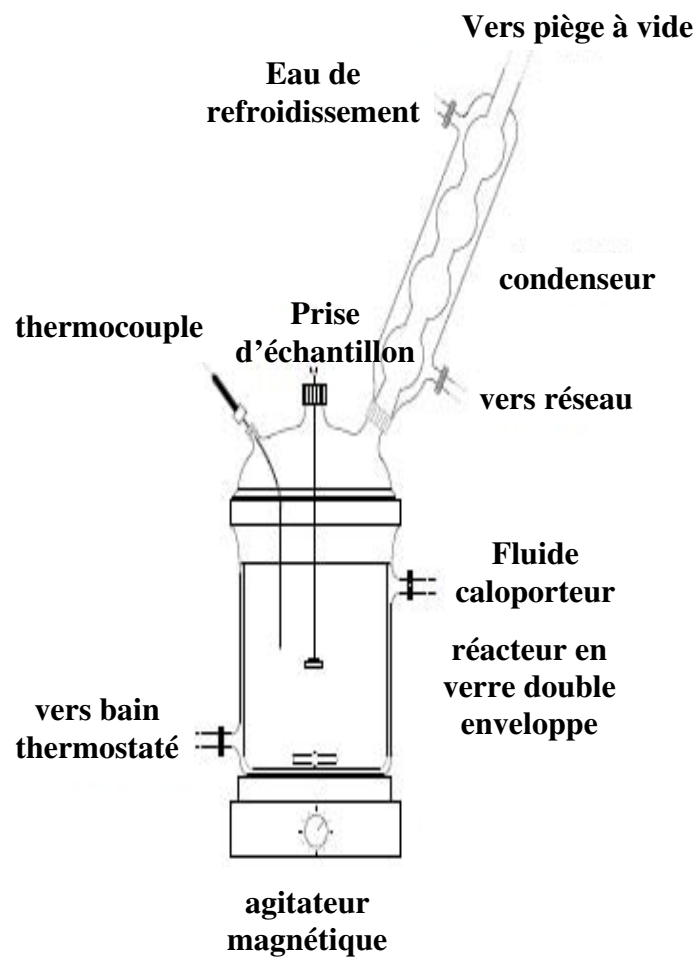


FIG. 2.1 – Schéma de principe du réacteur utilisé pour les essais cinétiques [9]

K_2CO_3 modifié a été fabriqué au laboratoire. Une solution de K^+ (KOH, $KHCO_3$ et K_2HPO_4) a été préparée en diluant de K_2CO_3 dans l'eau. Avec cette solution, un charbon actif entièrement sec était mélangé, et le mélange résultant a été remué pendant environ 8 h pour imprégner le charbon actif avec la solution de K^+ à la température ambiante. Ensuite, l'eau a été évaporée. Le mélange résiduel était soumis à un traitement thermique à 423 K pendant 4 h pour préparer un catalyseur solide. Il s'est avéré le meilleur catalyseur pour les réactions consécutives de transestérification du carbonate de diméthyl.

2.4.3 Méthode d'analyse

Chaque prélèvement, dépourvu de catalyseur, correspondant au temps t est analysé par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) équipée d'un détecteur FID (ionisation de flamme). Le type d'appareils et la méthode d'analyse sont présentés dans le Tableau 2.9-2.10.

Le MEC est un constituant instable, qui n'est pas disponible pur, dont l'étalonnage n'est pas possible à effectuer. Au cours de la réaction la quantité de MEC a été calculée à l'aide de bilan matière. La position du pic de MEC n'est donc pas étudiée, mais son pic est prévu entre le pic de DEC et de DMC. Par conséquent sur les chromatogrammes obtenus : MeOH sort en premier, puis EtOH suivi du n-propanol, de l'étalon interne puis de DMC, MEC et DEC. La figure 2.2 est un exemple représentatif des chromatogrammes obtenus. Il faut noter que l'analyse est relativement longue, environ 50 minutes.

TAB. 2.9 – Le type d'appareils d'analyse utilisé

Modèle :	Trace GC
Marque :	Thermo Finnigan
Colonne :	CP-Sil 5cb, 50m*0,53mm*0,5 μ m
Détecteur :	FID

Étalonnage

Au cours de l'étalonnage, une corrélation est cherchée entre l'aire obtenue par CPG et la quantité de chaque constituant. Au cours des mesures et des étalonnages des produits de qualité analytique (pureté de 99,9%) ont été utilisés. Les propriétés principales des produits utilisés au cours de l'étalonnage sont regroupés dans le

TAB. 2.10 – La méthode d’analyse

Oven	
Step 1	Initial temperature : 40°C Hold time : 5 minutes
Step 2	Ramp 1 : 4°C/min Final temperature : 200°C
RightInlet – SSL	
Mode :	Split
Temperature :	200°C
Split flow :	50ml/min
Split ratio :	50
RightCarrier	
Flow mode :	Constant flow
Flow :	1 ml/min
Detector – FID	
Flame :	On
Base temperature :	230°C
Ignition treshold :	0,2 pA
Flow	
Air :	350
H ₂ :	35
Makeup :	30
Signal	
Range :	1

Tableau 2.11.

L’étalonnage a été fait avec la méthode de l’étalonnage interne, qui consiste en l’ajout à l’échantillon à analyser d’une quantité connue d’étalon, noté e, afin de pouvoir comparer individuellement son aire à celle de chaque pic :

$$m_i = m_e \cdot K_{i/e} \cdot \frac{A_i}{A_e} \quad (2.22)$$

Le coefficient de proportionnalité de K est déterminé par la procédure de l’étalonnage. L’étalon interne doit en outre avoir un pic qui ne chevauchant pas celui des autres constituants, être chimiquement inerte, ne pas modifier la stabilité thermodynamique de la phase liquide et donner un pic de valeur de rétention proche des constituants à mesurer. Le propanol a été choisi comme étalon interne.

Au cours de l’étalonnage, chaque échantillon, dont la composition est connue, a

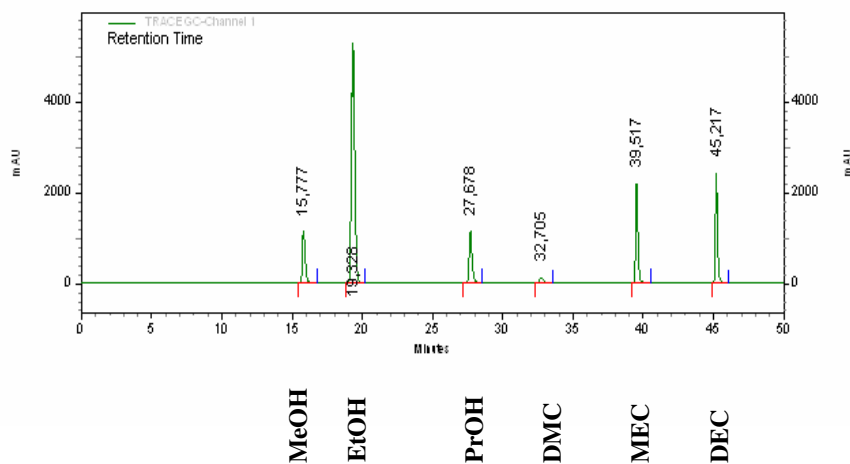


FIG. 2.2 – Exemple de chromatogramme du système étudié

été mesuré plusieurs fois. Les données mesurées sont regroupées dans le Tableau B.2 et elles sont comparées avec les points calculés dans les Figures B.1-B.4 . Pour déterminer les coefficients de proportionnalité, une régression linéaire a été utilisée avec la méthode des moindres carrés.

Estimation des coefficients de proportionnalité et les intervalles de la confiance de 95% se trouvent dans le Tableau 2.12.

TAB. 2.11 – Propriétés des produits chimiques

Composant	MW(g/mol)	ρ_{rel}	$T_{eb}(^{\circ}C)$
DMC	90.1	1.07	90
EtOH	46.1	0.8	79
MeOH	32	0.79	65
DEC	118.13	0.98	126

Protocole d'analyse

Chaque échantillon est pesé sur une balance analytique ($\sum m_i$) puis l'étalon interne est ajoutée. La concentration de l'étalon interne est constante dans le mélange de l'échantillon dans tous les cas. Ensuite l'échantillon avec l'étalon interne

TAB. 2.12 – Les coefficients de proportionnalité de chaque constituants

Composant	a	R^2	intervalle de confiance (95%)	
EtOH	1,210551	0,99295	1,197851	1,22325
MeOH	1,523952	0,989249	1,483801	1,564102
DEC	1,683953	0,996734	1,653202	1,714705
DMC	3,110507	0,997303	3,068822	3,152193

($M = \sum m_i + m_e$) est aussi pesé et analysé par CPG. La quantité de MeOH, EtOH, DMC et DEC peut être déterminée à l'aide de l'équation (2.22) et la quantité de MEC est calculée à l'aide du bilan matière (l'équation (2.23)).

$$m_{MEC} = M - (m_{MeOH} + m_{EtOH} + m_{DEC} + m_{DMC} + m_e) \quad (2.23)$$

2.4.4 Modèle cinétique

Un modèle exprimé en concentration est choisi afin de décrire les réactions catalysées par K_2CO_3 modifié, le modèle s'écrit donc, pour la réaction bilan (eq. 2.24-2.26) :

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_{i,1}R1 + \nu_{i,2}R2 \quad (2.24)$$

$$R1 = n_{kat}(k_{+1} \cdot x_{EtOH} \cdot x_{DMC} - k_{-1} \cdot x_{MeOH} \cdot x_{MEC}) \quad (2.25)$$

$$R2 = n_{kat}(k_{+2} \cdot x_{EtOH} \cdot x_{MECC} - k_{-2} \cdot x_{MeOH} \cdot x_{DEC}) \quad (2.26)$$

où la dépendance à la température des constantes de réaction est exprimée à l'aide de la loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_{i,0} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (2.27)$$

Pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leurs nuages électroniques puissent entrer en contact. Pour cela, il leur faut vaincre leur répulsion électrique. Ceci nécessite qu'elles se heurtent avec un élan suffisant. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation notée par $E_{a,i}$ dans l'équation (2.27). Pour permettre de réagir à un plus grand nombre de molécules, et avoir des réactions plus rapides, on peut soit abaisser la barrière énergétique en ajoutant un catalyseur soit augmenter la température.

La constante d'équilibre chimique peut être exprimée en concentration (l'équation 2.28) et plus précisément en activité (l'équation 2.29).

$$K_x = \prod x_i^\nu \quad (2.28)$$

$$K_a = \prod a_i^\nu = \prod x_i^\nu \cdot \prod \gamma_i^\nu \quad (2.29)$$

Ainsi les constantes d'équilibre des réactions de transésterification de DMC sont exprimées en concentration par l'équation (2.28) et en activité par l'équation (2.29).

$$\begin{aligned} K1_x &= \frac{x_{MeOH} \cdot x_{MEC}}{x_{DMC} \cdot x_{EtOH}} \\ K2_x &= \frac{x_{MeOH} \cdot x_{DEC}}{x_{MEC} \cdot x_{EtOH}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} K1_a &= \left(\frac{x_{MeOH} \cdot x_{MEC}}{x_{DMC} \cdot x_{EtOH}} \right) \left(\frac{\gamma_{MeOH} \cdot \gamma_{MEC}}{\gamma_{DMC} \cdot \gamma_{EtOH}} \right) \\ K2_a &= \left(\frac{x_{MeOH} \cdot x_{DEC}}{x_{MEC} \cdot x_{EtOH}} \right) \left(\frac{\gamma_{MeOH} \cdot \gamma_{DEC}}{\gamma_{MEC} \cdot \gamma_{EtOH}} \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

La corrélation entre les constantes des réactions et d'équilibre est exprimée par l'équation 2.32.

$$K = \frac{k_+}{k_-} = k_{0,eq} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,eq}}{RT}\right) \quad (2.32)$$

2.4.5 Résultats expérimentaux

Au cours des mesures cinétiques, les constantes d'équilibres chimiques et les constantes de vitesses des réactions de transésterification de DMC sont cherchées afin qu'on puisse établir un modèle cinétique des réactions. La dépendance de la température sur les constantes d'équilibres chimiques et l'influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse de la réaction sont aussi examinées.

Plusieurs mesures ont été menées à températures différentes avec des quantités de catalyseur différentes et un mélange à peu près identique. La plupart des essais qui ont été suivis suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre chimique peuvent être utilisés à la fois pour la détermination de la constante d'équilibre chimique et pour la détermination des constantes de vitesse des réactions.

Les conditions opératoires initiales de chaque essai expérimental sont regroupées dans le Tableau 2.13. On utilise l'un des réactifs : l'EtOH en excès pour que les réactions se déplacent vers la production de DEC et MeOH. Les conditions initiales utilisées sont ainsi proches de celles utilisées pendant l'analyse de faisabilité et de sensibilité.

Dans l'Annexe les Tableaux C.1-C.7 regroupent les compositions correspondant aux suivis au cours du temps des estérifications présentées.

TAB. 2.13 – Les données initiales des expériences

n°	$T[^\circ\text{C}]$	$m_{K^+}[\text{mol}]$	$x(0)(DMC, EtOH)$
#1	65	0,0611	0,206 ; 0,794
#2	68	0,0628	0,196 ; 0,804
#3	65	0,148	0,201 ; 0,799
#4	60	0,151	0,197 ; 0,803
#5	40	0,261	0,194 ; 0,806
#6	68	0,261	0,195 ; 0,805
#7	58	0,261	0,192 ; 0,808

L'influence de la quantité du catalyseur

Sur la gamme de 40°C à 70°C, l'influence de la quantité du catalyseur est étudiée. Les figures 2.3-2.4 comparent l'influence du catalyseur pour deux essais à une même température : l'essai #1 ($m_{K^+} = 0,0611$ mol) est comparé avec l'essai #3 ($m_{K^+} = 0,148$ mol), et l'essai #2 ($m_{K^+} = 0,0628$ mol) est comparé avec l'essai #6 ($m_{K^+} = 0,261$ mol).

Notons que la quantité de catalyseur ne peut pas augmenter d'une manière infinie à cause de l'agitation. On a essayé de garder constant la quantité de charbon actif et on a fait varier la quantité la concentration de K^+ dans la solution. Seulement la quantité de K^+ est montrée dans le tableau 2.13 pour qu'on puisse comparer les résultats.

Selon les Figures 2.3-2.4, on peut constater que sur la gamme utilisée la quantité du catalyseur n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. Cela fait peut être expliqué par des raisons différentes :

- l'agitation n'était pas parfaite
- au delà d'une certaine valeur de la quantité de catalyseur, des régions mortes se produisent dans le réacteur
- le charbon actif ne pouvait pas fixer parfaitement le K^+ ou bien le charbon ne peut pas fixer une quantité supérieure à une certaine valeur de K^+ sur sa surface.

2.4.6 Identification paramétrique

On a constaté précédemment que la température a très peu d'influence sur l'équilibre chimique 2.3 et que la quantité du catalyseur a peu d'influence sur la vitesse de la réaction sur la gamme utilisée de la quantité du catalyseur. Ainsi au cours de la définition des paramètres du modèle, l'influence de la température et de la quantité du catalyseur n'ont pas été considérées. Les paramètres à identifier sont les constantes de vitesse des réactions ($k_{+1}, k_{-1}, k_{+2}, k_{-2}$) et les constantes

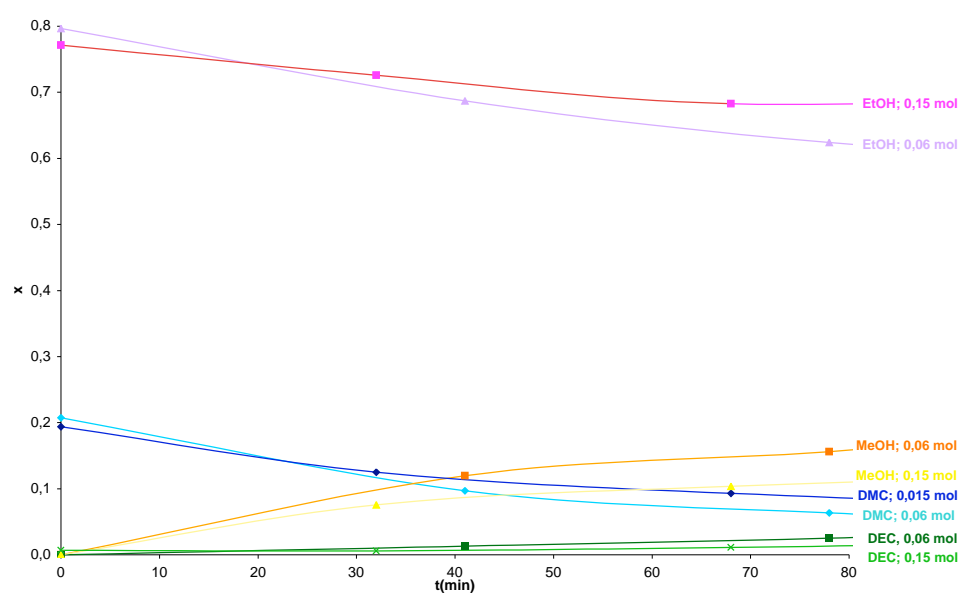


FIG. 2.3 – L'influence de la quantité du catalyseur

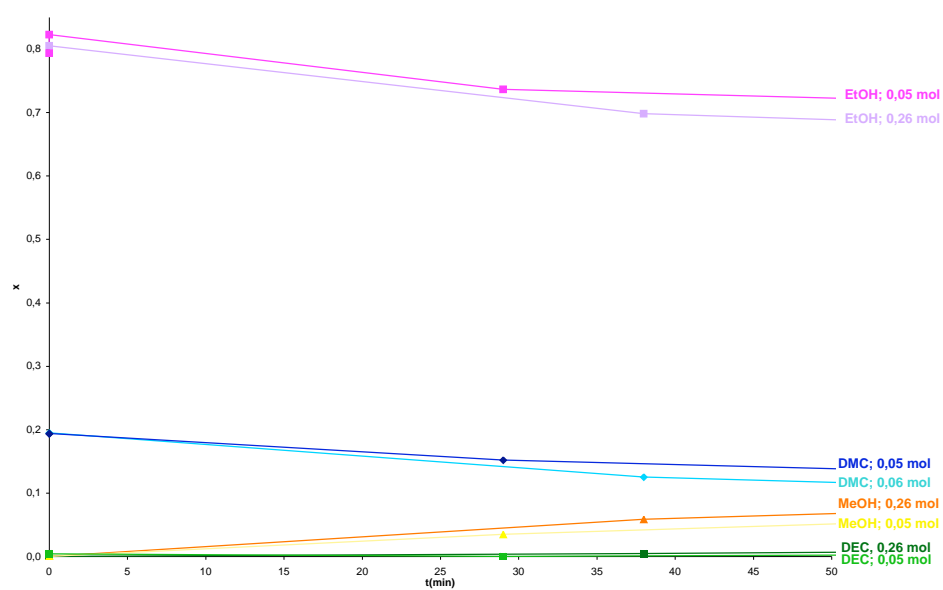


FIG. 2.4 – L'influence de la quantité du catalyseur

2.4. ESTIMATION EXPÉRIMENTALES DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET CINÉTIQUE DES RÉACTIONS

d'équilibres chimiques. Le modèle est discrétisé afin de minimiser sous contraintes un critère de comparaison entre les compositions mesurées et calculées.

$$\text{Min} \sum_i \sum_{t=0}^t (x_{i,exp} - x_{i,cal})^2 \quad (2.33)$$

$$R_1 = n_{K+} (k_{+1} \cdot x_{EtOH} \cdot x_{DMC} - k_{-1} \cdot x_{MeOH} \cdot x_{MEC}) \quad (2.34)$$

$$R_2 = n_{K+} (k_{+2} \cdot x_{EtOH} \cdot x_{MEC} - k_{-2} \cdot x_{MeOH} \cdot x_{DEC}) \quad (2.35)$$

$$K = \frac{k_+}{k_-} \quad (2.36)$$

En utilisant les résultats de mesures cinétiques, les paramètres du modèle cinétique sont défini à l'aide de package Identificateur de simulateur ProSimBatch. Le logiciel ProSimBatch est un simulateur dynamique dédié aux procédés discontinus. Le package Identificateur est dédié à identifier les paramètres des modèles des réactions cinétiques et équilibrées. Les résultats expérimentaux, ensemble avec le modèle identifié sont représentés sur les Figures 2.5-2.11.

Les résultats de l'identification du modèle cinétique sont regroupés dans le Tableau 2.14-2.15. Les paramètres des constantes des vitesses des réactions ne sont estimé que par ProSimBatch, et les constantes d'équilibre chimique est estimé par ProSimBatch et calculé avec l'équation 2.30 en utilisant les points des résultats expérimentaux, qui ont été considérés à l'équilibre (Tableau 2.15).

TAB. 2.14 – Identification des paramètres du modèle cinétique

k_{+1}	0,0035	$\pm 0,0012$
k_{-1}	0,0015	$\pm 0,0017$
k_{+2}	0,0006	$\pm 0,0003$
k_{-2}	0,0027	$\pm 0,0032$
K1	2,33	
K2	0,26	

TAB. 2.15 – Identification des constantes d'équilibres chimiques

	ProSimBatch	expérience
K1	2,33	2,30
K2	0,26	0,24

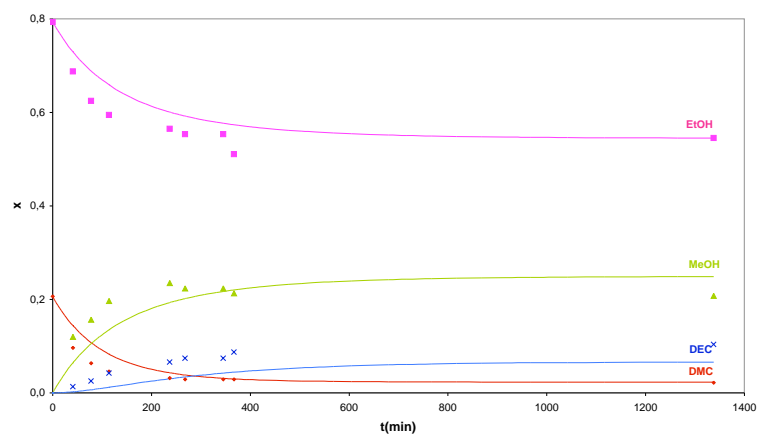


FIG. 2.5 – Suivi cinétique #1 et le modèle identifié

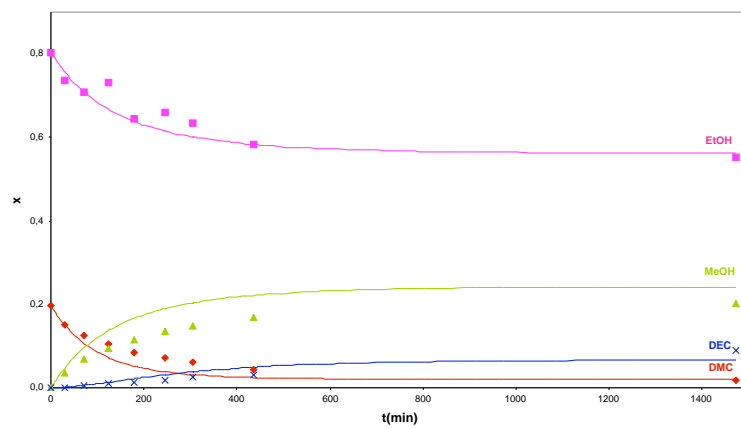


FIG. 2.6 – Suivi cinétique #2 et le modèle identifié

2.4. ESTIMATION EXPÉRIMENTALES DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET CINÉTIQUE DES RÉACTIONS

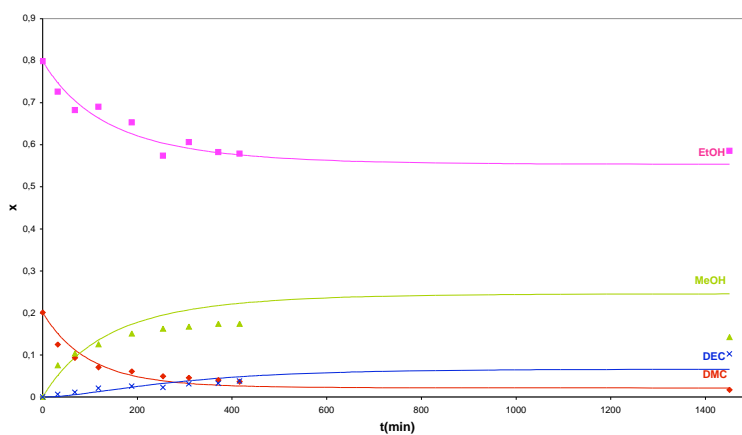


FIG. 2.7 – Suivi cinétique #3 et le modèle identifié

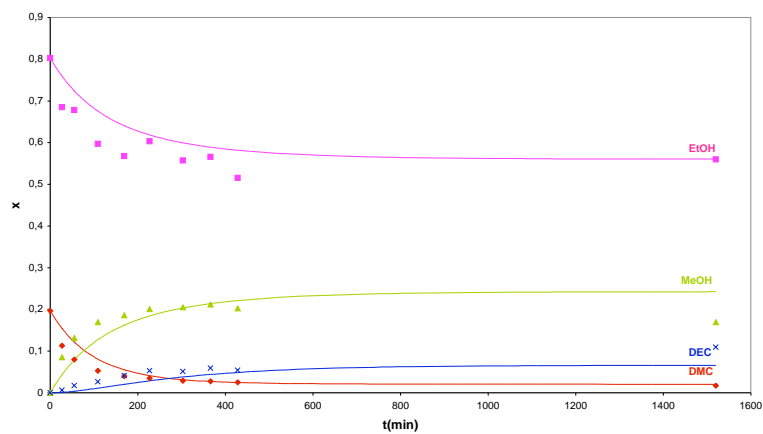


FIG. 2.8 – Suivi cinétique #4 et le modèle identifié

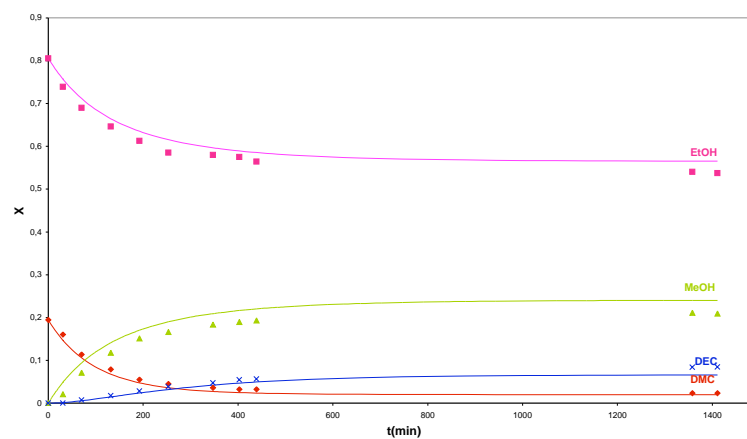


FIG. 2.9 – Suivi cinétique #5 et le modèle identifié

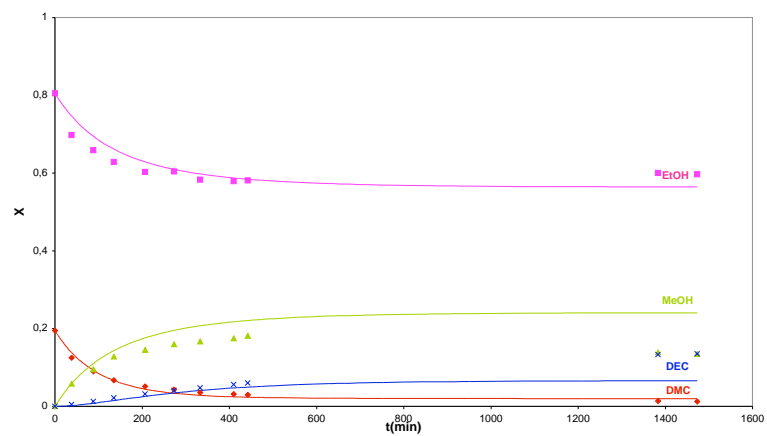


FIG. 2.10 – Suivi cinétique #6 et le modèle identifié

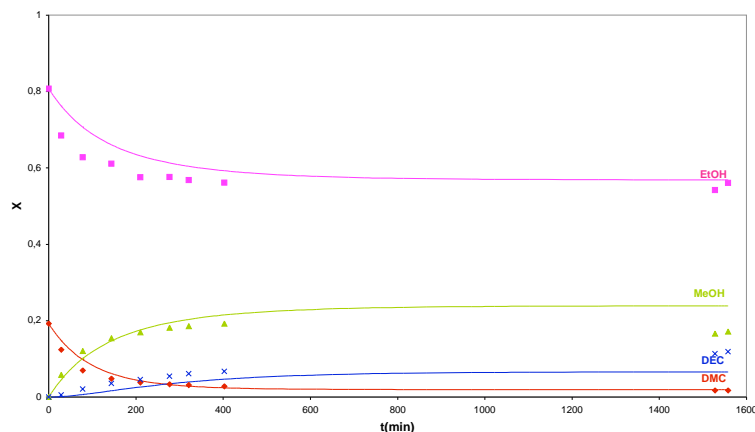


FIG. 2.11 – Suivi cinétique #7 et le modèle identifié

2.5 Conclusion

Des expérimentations isothermes ont été menées dans un réacteur batch de 0.3 l et les compositions des échantillons prélevés au cours de ces suivis cinétiques ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

Les constantes de vitesse et d'équilibre chimique de transestérification de diméthyl carbonate ont été déterminées à l'aide de simulateur de l'Identificateur de ProSimBatch. Les résultats calculés sont proches des valeurs annoncées par Luo et al ([34]).

Au cours des mesures on a trouvé que les vitesses des réactions ne dépendent pas de la quantité du catalyseur (K_2CO_3 modifié) sur la gamme de 0,06-0,26 mol de K^+ . Pour bien examiner l'influence de la quantité du catalyseur, des mesures expérimentales additionnelles sont nécessaires.

Premièrement la quantité de K^+ fixé sur le charbon actif doit être mesurée et si c'est nécessaire il faudrait trouver une meilleure méthode de fabrication du catalyseur.

Afin d'éviter les problèmes de l'agitation imparfaite et les régions mortes un autre appareillage par exemple un réacteur à lit fixe (Figure 2.12) pourrait être utilisé.

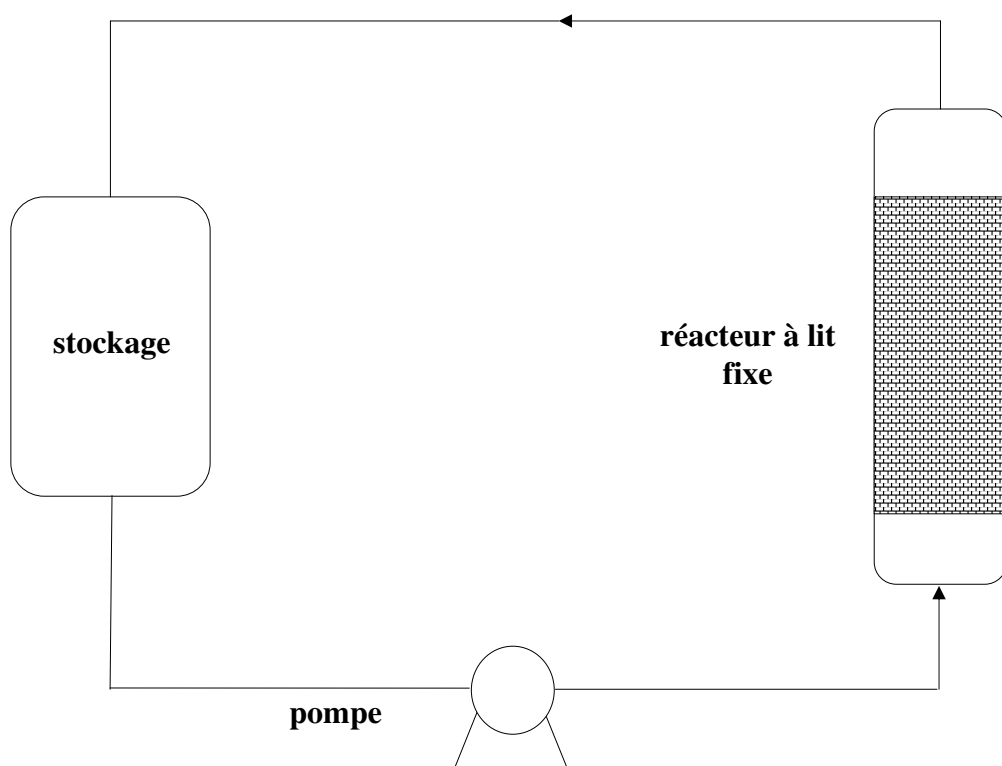


FIG. 2.12 – Une réacteur à lit fixe

Chapitre 3

Méthode de l'analyse de faisabilité

La conception des procédés complexes commence habituellement par l'analyse de faisabilité comprenant le calcul d'un certain nombre de paramètres. Une méthode simple et fiable est nécessaire pour trouver les meilleures configurations. Dans ce chapitre, la méthode de faisabilité de la distillation réactive discontinue sera présentée pour les systèmes réactifs, multiréactifs et multiconstituants.

3.1 Méthode de faisabilité des système contenant une réaction équilibrée : Méthode de Stéger [57]

Dans cette section la méthode d'analyse de la distillation réactive discontinue de Stéger [57] est présentée avec laquelle on peut envisager les configurations hybrides des colonnes de la distillation réactive discontinue pour les systèmes contenant une seule réaction équilibrée. Cette méthode est la base de la méthode d'analyse des systèmes multiréactifs et multiconstituants.

3.1.1 Les bases de la méthode de faisabilité

Dans le cas de la méthode d'analyse de faisabilité de Stéger, un modèle simplifié est utilisé avec les hypothèses suivantes :

- Étages théoriques
- Débits molaires constants
- Régime quasi-permanent dans la colonne

- La perte de charge est négligeable au sein de la colonne
- L'alimentation et le courant de reflux sont à leurs températures de bulle
- La présence des réactions instantanément équilibrées
- Retenues négligeables sur les plateaux
- L'efficacité du catalyseur est constant en fonction du temps
- la chaleur de réaction est négligée

Il existe de nombreuses configurations de distillation réactive discontinue, comme on l'a vu dans la section 1.1.3. Le but de l'étude de faisabilité est de choisir les configurations faisables. Examiner toutes les configurations séparément prendrait beaucoup de temps et d'effort. Cependant, toutes les configurations peut être établies par huit sections différentes (Figure 1.11) telle que :

- section d'enrichissement
- section d'épuisement
- section d'enrichissement extractif
- section d'épuisement extractif
- section d'enrichissement réactif
- section d'épuisement réactif
- section d'enrichissement extractif réactif
- section d'épuisement extractif réactif

Au cours de l'étude de faisabilité, la faisabilité des sections et du bouilleur est examinée séparément.

Les profils de sections sont calculés et nous informent de la composition au sein de la colonne et de la composition des produits. Le modèle utilisé au cours de l'étude de faisabilité est présenté dans les sections 3.1.2-3.1.3. Les équations de toutes les sections et celle du bouilleur seront aussi précisées.

Le bac principal d'une colonne est soit le bouilleur, soit le réservoir du reflux soit le bac intermédiaire en fonction du type de la colonne dans tous les cas réactifs. Comme la composition change avec le temps dans le bac principal, le mouvement de la composition du bac doit être aussi calculée. Le tracé de cette composition est appelé 'chemin de bac' indépendamment du type du bac principal.

3.1.2 Profil de composition de la section non réactive

Dans une colonne de rectification discontinue le profil de concentration est l'évolution de la concentration de la phase liquide tout au long de la colonne en appliquant un reflux fini et il est décrit par l'équation (3.1) [32] :

$$\frac{dx_i}{dh} = \pm \frac{V}{L}(y_i - y_i^*) \quad (3.1)$$

où y_i est la fraction molaire du composant i dans la phase vapeur, V et L sont le débit de vapeur et de liquide.

La composition de la phase vapeur y_i , qui est une fonction x_i , peut être calculée avec les équations de bilan matière en régime quasi stationnaire en fonction du type de la colonne ou en fonction de la section de la colonne avec un bac intermédiaire (voire aussi le Figure 1.11). Dans le cas d'une colonne ou d'une section d'enrichissement [32] il est calculé par l'équation (3.2) et dans le cas d'une colonne ou d'une section d'épuisement [63] il est exprimé par l'équation (3.3).

$$y_i = \frac{L}{V}x_i + \frac{D}{V}x_{d,i} - \frac{F_d}{V}x_{df,i} \quad (3.2)$$

$$y_i = \frac{L}{V}x_i - \frac{W}{V}x_{w,i} + \frac{F_w}{V}x_{fw,i} \quad (3.3)$$

où D et W est le débit de distillat et de produit pied, F_d , F_w sont les débits de l'alimentation dans une colonne d'enrichissement et d'épuisement, s'il y en a (e.g. dans le cas de distillation extractive discontinue), $x_{d,i}$, $x_{w,i}$, et $x_{df,i}$, $x_{fw,i}$, sont les compositions molaires du composant i du distillat, du produit pied et d'alimentation de la section d'enrichissement et d'épuisement.

Dans le cas des sections extractives les valeurs de F_d et F_w sont plus grandes que zéro ($F_d > 0$ et $F_w > 0$) et dans les autres cas elles sont égales à zéro, ainsi dans le cas des sections d'enrichissement ou d'épuisement, le dernier terme de l'équation (3.2) et (3.3) n'est pas prise en compte.

Le bouilleur est considéré comme un étage théorique avec une rétention très grande, et son bilan matière partiel, qui est aussi nommé chemin de bac, est décrit par l'équation (3.4) dans le cas d'une colonne ou d'une section d'enrichissement [32]

$$U \frac{dx_{s,i}}{dt} = F_d(x_{fd,i} - x_{s,i}) - D(x_{d,i} - x_{s,i}) \quad (3.4)$$

et par l'équation 3.5 dans le cas d'une colonne ou d'une section d'épuisement [63].

$$U \frac{dx_{s,i}}{dt} = F_w(x_{fw,i} - x_{s,i}) - W(x_{w,i} - x_{s,i}) \quad (3.5)$$

où $x_{s,i}$ est la composition molaire du composant i dans le bouilleur et U est la rétention de la charge. Dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire, le bilan matière partiel du bac intermédiaire, qui correspond au chemin de bac, est calculé au cours de l'étude avec l'équation 3.6

$$U \frac{dx_{s,i}}{dt} = F_d(x_{fd,i} - x_{s,i}) - D(x_{d,i} - x_{s,i}) + F_w(x_{fw,i} - x_{s,i}) - W(x_{w,i} - x_{s,i}) \quad (3.6)$$

3.1.3 Profil de composition de la section réactive

Afin de pouvoir utilisé l'équation de composition de la colonne réactive pour la vérification de la colonne hybride, les équations non réactives et réactives doivent être cohérentes. Elles doivent exprimer la force motrice de la distillation, i .e. la différence de concentration entre la vraie concentration de la phase vapeur et la concentration de la phase vapeur étant en l'équilibre avec la phase liquide.

Les équations du profil de composition de la colonne réactive a été défini par Steger [57]. Il a introduit une nouvelle transformation et a défini la composition de la colonne réactive [57], qui est analogue avec celle non réactive de [32] et [63] présentée dans la section 3.1.2. Au lieu d'utiliser des fractions molaires transformées et des débits transformés il a proposé d'utiliser des débits partiels transformés. La nouvelle transformation est donc définie par l'équation 3.7.

$$\tilde{a}_i = a_i - \frac{\nu_i}{\nu_{ref}} a_{ref} \quad (3.7)$$

où a_i, a_{ref} sont respectivement des débits partiels de constituant i et de référence, \tilde{a}_i est un débit partiel transformé quelconque, ν_i, ν_{ref} sont les coefficients stoechiométriques du composant i et celui de référence. Ces débits partiel seront appelés débits partiel réactifs.

Au cours de l'analyse de faisabilité les débits partiels du liquide étant défini par l'équation 3.8 sont calculés, puis la composition de profil réactif est exprimée par l'équation 3.9.

$$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_i - \tilde{v}_i^* \quad (3.8)$$

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{l}_i}{\sum_{j=1}^{nc} \tilde{l}_j} \quad (3.9)$$

où \tilde{l}_i, \tilde{v}_i et \tilde{v}_i^* sont les débits partiels réactifs (transformés) du liquide, de la vapeur du composant i et du composant i de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur, h est le temps adimensionnel.

Le débit partiel réactif (transformé) de la vapeur \tilde{v}_i , qui est la fonction x_i , peut être calculé avec les équations (3.10) et (3.11) en fonction du type de la colonne (ou la section de la colonne avec un bac intermédiaire) . Il est exprimé par l'équation (3.10) dans le cas d'une colonne ou d'une section d'enrichissement et par l'équation (3.11) dans le cas d'une colonne ou d'une section d'épuisement.

$$\tilde{v}_i = \tilde{l}_i + \tilde{d}_i - \tilde{f}_{d,i} \quad (3.10)$$

$$\tilde{v}_i = \tilde{l}_i + \tilde{w}_i - \tilde{f}_{w,i} \quad (3.11)$$

où $\tilde{d}_i, \tilde{w}_i, \tilde{f}_{d,i}, \tilde{f}_{w,i}$ sont les débits partiels réactifs (transformés) du distillat, du produit pied, et des alimentations dans une colonne d'enrichissement et d'épuisement. Dans le cas des sections extractives les valeurs de $\tilde{f}_{d,i}$ et $\tilde{f}_{w,i}$ sont plus grandes que zéro ($\tilde{f}_{d,i}$ et $\tilde{f}_{w,i} > 0$) et dans les autres cas elles sont égales à zéro, ainsi dans le cas des section d'enrichissement ou d'épuisement, le dernier terme de l'équation 3.2 et 3.3 n'est pas prise en compte.

L'équation de bac réactif a la même forme que celle du bac non réactif dans le cas de réaction équimolaire ($\nu_T = 0$). Dans le cas de la colonne avec un bac intermédiaire, il est donc exprimé par l'équation 3.12.

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dt} = D(\tilde{x}_i - \tilde{x}_{d,i}) + W(\tilde{x}_i - \tilde{x}_{w,i}) - F_d(\tilde{x}_i - \tilde{x}_{df,i}) - F_w(\tilde{x}_i - \tilde{x}_{wf,i}) \quad (3.12)$$

où D, W, F_d, F_w sont les débits de distillat, de produit pied, et d'alimentation dans la section d'enrichissement et d'épuisement, $x_{w,i}, x_{d,i}$ et $x_{fw,i}, x_{df,i}$ sont les compositions molaires du composant i du distillat, du produit pied et d'alimentation de la section d'enrichissement et d'épuisement.

Dans le cas de réaction non-equimolaire ($\nu_T \neq 0$) l'équation de bouilleur ou du bac est plus complexe et il faut utiliser des fractions molaires transformées et des débits transformés proposés par Barbosa et Doherty [4]. Les débits sont transformés selon l'équation 3.13 et ainsi l'équation du bac dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire est définie par l'équation (3.14).

$$\tilde{A} = A(1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{ref}) \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \tilde{U} \frac{d\tilde{x}_{MV,i}}{dt} = & \tilde{D} \left(\frac{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{MV,ref}}{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{d,ref}} \tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{d,i} \right) + \tilde{W} \left(\frac{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{MV,ref}}{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{w,ref}} \tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{w,i} \right) - \\ & - \tilde{F}_d \left(\frac{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{MV,ref}}{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{fd,ref}} \tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{fd,i} \right) - \tilde{F}_w \left(\frac{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{MV,ref}}{1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{fw,ref}} \tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{fw,i} \right) - \\ & - \tilde{x}_{MV,i} \left(1 - \frac{\nu_T}{\nu_{ref}} x_{MV,ref} \right) \nu_T \int \frac{d\xi}{dt} dh + U \tilde{x}_i \frac{\nu_T}{\nu_{ref} \frac{dx_{MV,ref}}{dt}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

où U et \tilde{U} est la rétention non réactive et réactive $\tilde{D}, \tilde{W}, \tilde{F}_d$ et \tilde{F}_w sont les débits transformés du distillat, du produit pied, d'alimentation dans la section d'enrichissement et d'épuisement, ξ est l'avancement de la réaction, $\tilde{x}_{w,ref}, \tilde{x}_{d,ref}, \tilde{x}_{MV,ref}$ et $\tilde{x}_{fd,ref}, \tilde{x}_{fw,ref}$ sont les compositions molaires du composant de référence du distillat, du produit pied, du bac intermédiaire et d'alimentation de la section d'enrichissement et d'épuisement.

Les mêmes équations sont valables pour les colonnes simples, mais dans le cas d'une colonne d'enrichissement :

$$\tilde{W} = 0, \tilde{F}_w = 0, \text{ et } \tilde{x}_{w,ref} = 0 \quad \tilde{x}_{fw,ref}$$

et similairement dans le cas d'une colonne d'épuisement :

$$\tilde{D} = 0, \tilde{F}_d = 0, \text{ et } \tilde{x}_{d,ref} = 0 \quad \tilde{x}_{fd,ref}.$$

3.1.4 Conditions de la faisabilité

La composition désirée en sortie de colonne doit être reliée de façon continue au chemin de bac par les profils des sections. Par conséquent la faisabilité est intimement corrélée à l'existence des points d'intersection entre les profils. Huit types de point d'intersection peuvent exister :

1. Contact de deux sections non réactives
2. Contact entre une section non réactive et un bac non réactif
3. Contact de deux sections réactives
4. Contact entre une section réactive et un bac réactif
5. Contact d'une section non réactive et une section réactive au-dessus
6. Contact d'une section non réactive et une section réactive au-dessous
7. Contact entre une section d'épuisement non réactive et un bac réactif
8. Contact entre une section d'enrichissement non réactive et un bac réactif

Les deux premières cas quand deux sections ou bac non réactif sont en contact a été publié par Lelkes et al. [32]. La condition de la faisabilité est l'intersection des profils calculés ou l'intersection des profils calculés et le chemin du bac.

La même condition est valable dans le troisième et le quatrième cas quand deux section ou bac réactif sont en contact [58]. Les profils doivent se croiser, mais l'intersection est envisagée dans l'espace transformé.

La condition de la faisabilité dans les autres cas, quand les sections non réactives et réactives se croisent, est la continuité des profils des compositions du liquide et de la vapeur au sein de la colonne [16].

Quand la section réactive est au dessus de celle non réactive la condition reste la même, c'est à dire les profils de composition de la section réactive et non réactive se croisent. C'est parce que la vapeur montant du bac ou de la section au dessous est en équilibre avec le liquide dans le bac ou avec le liquide descendu. De plus la vapeur montant est identique à celle qui pénètre dans la section réactive [58].

Quand la section réactive est au dessous de celle non réactive, un profil des points rosés doit être calculé simultanément avec la composition de la vapeur. La condition de faisabilité est l'intersection de profil des points rosés de la section non réactive et le profil de la composition du liquide de la section au dessous [58](Figure 3.1).

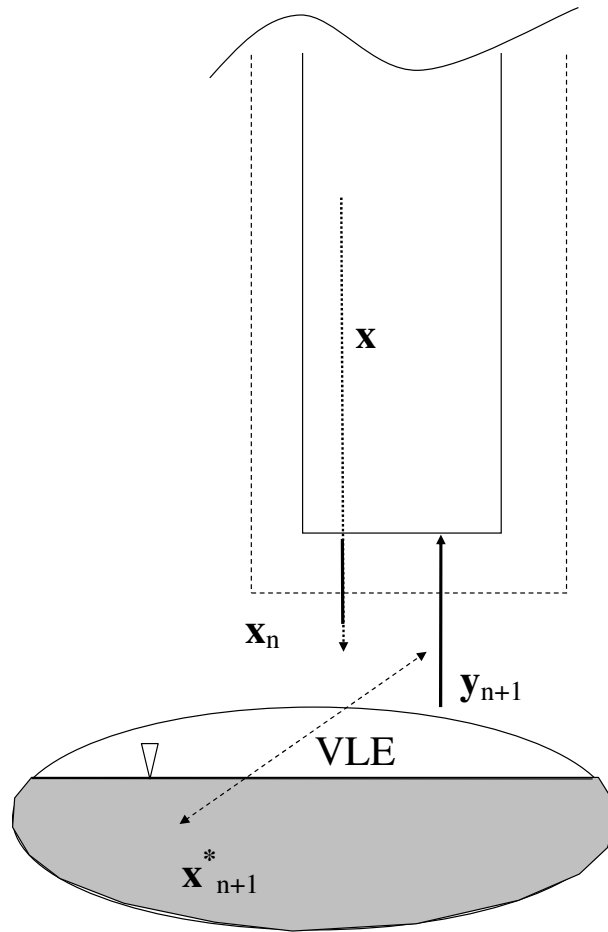


FIG. 3.1 – Contact d'une section non réactive au-dessus d'une section réactive

3.1.5 Les étapes d'une étude de la faisabilité

Une étude de faisabilité débute toujours par fixer des conditions du procédé et par spécifier les produits désirés, donc la région cible.

La deuxième étape est de calculer les réseaux de courbes réactives et non réactives avec les équations (1.4) et (1.6). L'opération avec des taux de reflux et de rebouillage infini est le cas limite de n'importe quel procédé de distillation discontinue. Le reflux total et/ou le rebouillage total implique la pureté des produits accessible la plus élevée dans les systèmes conventionnels de distillation. Dans le cas de distillation extractive et réactive discontinue ce fait n'est pas toujours vrai, mais l'exécution d'une analyse à reflux ou de rebouillage total nous fournit de l'information utile sur le comportement du système étudié.

La troisième étape est de calculer les profils des sections différentes et déterminer les paramètres opératoires tels que le taux de reflux et de rebouillage et le taux d'alimentation avec lequel les produits désirés peuvent être soutirés. Le chemin de bac est calculé en utilisant les paramètres opératoires faisables.

L'intersection des profils des différentes sections est examinée en utilisant des critères décrits dans la section 3.1.4. Les profils de la section voisine du bac principal déterminent la région faisable de la composition du bac ou bien l'intersection des sections voisines du bac dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire.

La dernière étape est d'examiner la région faisable du bac et le chemin de bac. Le procédé est faisable avec les paramètres fixés si la région faisable et le chemin de bac se chevauchent.

3.2 Méthode de faisabilité des systèmes multi-réactifs

Une méthodologie globale et générale de faisabilité des systèmes multiréactifs a été développée pour étudier toutes les configurations possibles de distillation réactive discontinue et pour les systèmes contenant plusieurs réactions consécutives équilibrées. Les équations du modèle, se basant sur le modèle de [58], décrivent la force motrice du procédé, notamment la différence entre la composition de la phase vapeur (y) et celle en équilibre avec la phase liquide (y^*) et ils sont décrits pour toutes les configurations possibles et un nombre quelconque de constituants. De plus les mêmes hypothèses sont appliquées que dans le cas de la méthode de Stéger.

3.2.1 Dédution des équations réactives de modèle

Le bilan matière d'un plateau réactif théorique peut être représenté par l'équation (3.15) :

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \frac{\nu_{1,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{1,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \frac{\nu_{2,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{2,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}_{NC \times NR} \begin{bmatrix} \vdots \\ \xi_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NR} \quad (3.15)$$

Afin d'éliminer le terme d'avancement des réactions, autant de composants de référence doivent être choisis que le nombre de réactions existantes dans le système étudié ($N_{reference} = NR$). Le terme des réactions peut alors être exprimé en utilisant le bilan matière des composants de référence.

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} &= \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \\ &+ \begin{bmatrix} \frac{\nu_{1,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{1,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \frac{\nu_{2,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{2,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}_{Nref \times NR} \begin{bmatrix} \vdots \\ \xi_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{Nref \times R}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) + \begin{bmatrix} \vdots \\ \xi_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} &= \\ = \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ \xi_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} = \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) +$$

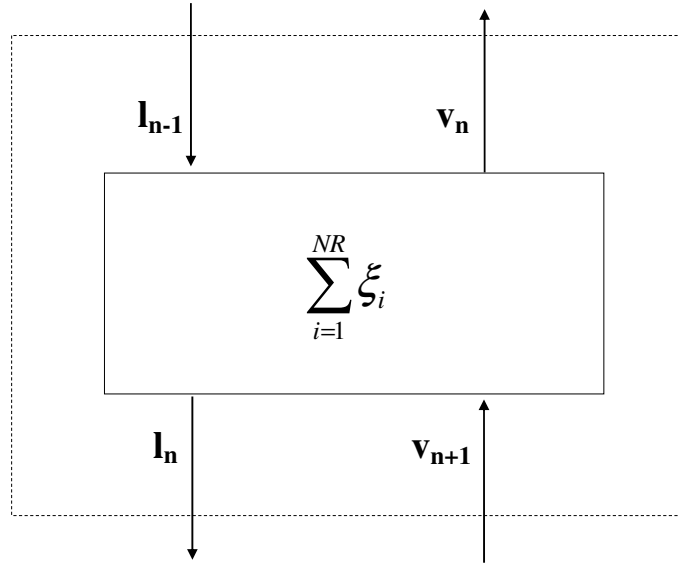


FIG. 3.2 – Étage théorique réactif

$$+\mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) \quad (3.18)$$

$$\text{où } \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}} = \begin{bmatrix} \frac{\nu_{ref1,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{ref1,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \frac{\nu_{ref2,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{ref2,R2}}{\nu_{ref2,R2}} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}_{Nref \times NR} \quad \text{et } \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{R}}^{-1} = -\frac{Adj(\mathbf{B})}{Det(\mathbf{B})}$$

Le bilan matière est donc écrit en substituant le terme de réaction :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} &= \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \\ &+\mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{R}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) + \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned}
 & + \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) \\
 & \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \\
 & \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} = \quad (3.20) \\
 & = \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \\
 & + \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n-1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \\
 & \text{où } \mathbf{A}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}} = \begin{bmatrix} \frac{\nu_{1,R1}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{1,R1}}{\nu_{ref2,R2}} \\ \frac{\nu_{2,R2}}{\nu_{ref1,R1}} & \frac{\nu_{2,R2}}{\nu_{ref2,R2}} \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix}_{Nref \times NR}
 \end{aligned}$$

Comme les termes entre les parenthèses sont analogues, les définitions suivantes de la transformation peuvent être utilisées afin de simplifier la relation.

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{n},\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tilde{v}_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \quad (3.21)$$

$$\tilde{\mathbf{l}}_{\mathbf{n},\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tilde{l}_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \quad (3.22)$$

En utilisant ces débits partiels réactifs transformés, les bilans matières s'écrivent :

$$\tilde{\mathbf{l}}_{\mathbf{n},\mathbf{i}} - \tilde{\mathbf{l}}_{\mathbf{n}-1,\mathbf{i}} = \tilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{n}+1,\mathbf{i}} - \tilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{n},\mathbf{i}} \quad (3.23)$$

où $i \in [1, NC]$.

Le débit partiel peut être approximé avec sa série de Taylor au premier ordre, ainsi le terme différentiel du débit partiel peut être exprimé par l'équation (3.24).

$$\tilde{l}_{n,i} = \tilde{l}_{n-1,i} + \left. \frac{d\tilde{l}}{dh} \right|_{n-1} \cdot (n - (n-1)) \quad (3.24)$$

$$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{l}_{n,i} - \tilde{l}_{n-1,i} \quad (3.25)$$

En utilisant l'équation 3.23, le profil réactif dans la colonne, exprimant la force motrice du système, est obtenu :

$$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_{n+1,i} - \tilde{v}_{n,i} \quad (3.26)$$

Dans une section d'enrichissement réactive l'équation de la courbe opératoire peut être décrite par l'équation suivante :

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ d_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ f_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{NR}} \begin{bmatrix} \vdots \\ \sum_{colonne} \xi_j \\ \vdots \end{bmatrix}_{NR} \quad (3.27)$$

La production totale de la réaction pour le constituant de référence peut être exprimée :

$$\begin{aligned} \sum_{colonne} \xi_j = & \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ d_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) + \\ & - \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{R}}^{-1} \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ f_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

La courbe opératoire de la section d'enrichissement réactif en substituant l'équation (3.28) dans l'équation (3.27) est :

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ d_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,i} \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \begin{bmatrix} \vdots \\ f_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} + \mathbf{A}_{\mathbf{NC} \times \mathbf{R}} \mathbf{B}_{\mathbf{Nref} \times \mathbf{NR}}^{-1}.$$

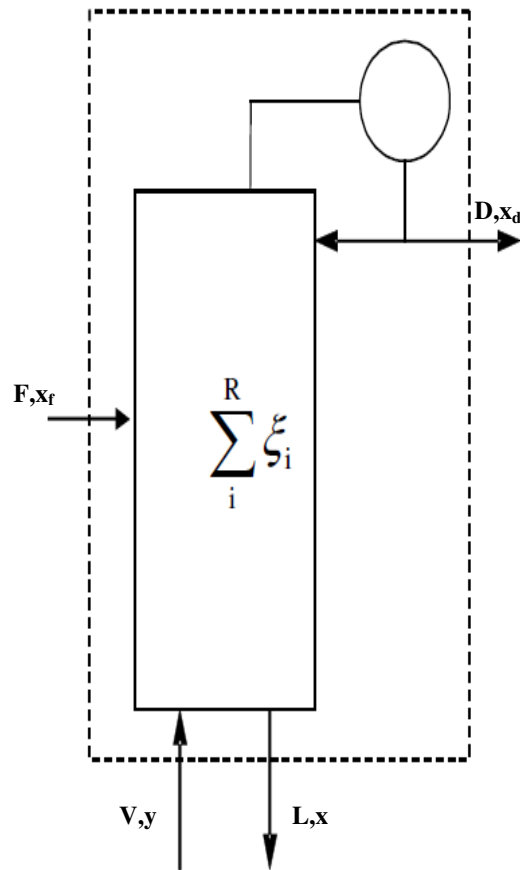


FIG. 3.3 – Bilan matière de la section d'enrichissement réactif

$$\cdot \left(\begin{bmatrix} \vdots \\ l_{n,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} + \begin{bmatrix} \vdots \\ d_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ v_{n+1,ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} - \begin{bmatrix} \vdots \\ f_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \right) \quad (3.29)$$

En appliquant la même transformation, les variables transformées suivantes sont présentées :

$$\tilde{\mathbf{d}}_{n,i} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tilde{d}_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ d_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ d_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \quad (3.30)$$

$$\tilde{\mathbf{f}}_{n,i} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tilde{f}_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} = \begin{bmatrix} \vdots \\ f_i \\ \vdots \end{bmatrix}_{NC} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \begin{bmatrix} \vdots \\ f_{ref} \\ \vdots \end{bmatrix}_{Nref} \quad (3.31)$$

L'équation de la courbe opératoire de la section d'enrichissement peut être écrite en utilisant ces variables transformées :

$$\tilde{\mathbf{v}}_{n+1} = \tilde{\mathbf{d}} + \tilde{\mathbf{l}}_n - \tilde{\mathbf{f}} \quad (3.32)$$

Comme dans une colonne de distillation discontinue quatre sections différentes peuvent apparaître :

- Section d'enrichissement réactif
- Section d'épuisement réactif
- Section d'enrichissement extractif réactif
- Section d'épuisement extractif réactif

La déduction de l'équation de la courbe opératoire des autres sections est similaire à celle qui de la section d'enrichissement. La courbe opératoire des sections est résumée dans le tableau suivant.

TAB. 3.1 – Equations des systèmes réactifs

Section	Equation
section d'enrichissement	$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_i - \tilde{v}_i^*$ $\tilde{v}_i = \tilde{l}_i + \tilde{d}_i$
section d'enrichissement extractif	$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_i - \tilde{v}_i^*$ $\tilde{v}_i = \tilde{l}_i + \tilde{d}_i - \tilde{f}_{d,i}$
section d'épuisement	$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_i - \tilde{v}_i^*$ $\tilde{v}_i = \tilde{l}_i - \tilde{w}_i$
section d'épuisement extractif	$\frac{d\tilde{l}_i}{dh} = \tilde{v}_i - \tilde{v}_i^*$ $\tilde{v}_i = \tilde{l}_i + \tilde{w}_i - \tilde{f}_{w,i}$

3.2.2 La définition des fractions molaires transformées

Les fractions molaires calculées par les variables transformées sont identiques avec celles publiées par Doherty [4]. La déduction n'est présentée que pour les compositions liquides, mais elle peut être aussi utilisée pour les compositions en phase vapeur.

Les variables transformées des débits liquides sont définies par l'équation (3.22). Les fractions molaires d'un débit quelconque peuvent être calculées par l'équation (3.33) de la même façon que dans le cas de l'équation (3.9).

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{l}_i}{\sum_{j=1}^{nc} \tilde{l}_j} = \frac{l_i - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \cdot \mathbf{l}_{ref}}{\sum_{j=1}^{nc} (l_j - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \cdot \mathbf{l}_{ref})} \quad (3.33)$$

Comme

$$\sum_i (\alpha_i + \beta \cdot \gamma_i) \equiv \sum_i \alpha_i + \beta \cdot \sum_i \gamma_i$$

et

$$\sum_{j=1}^{nc} \tilde{\nu}_j \equiv \nu_T$$

$$\tilde{x}_i = \frac{l_i - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \cdot \mathbf{l}_{ref}}{\sum_{j=1}^{nc} l_j - \mathbf{l}_{ref} \cdot \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \sum_{j=1}^{nc} \nu_j} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{nc} l_j}{\sum_{j=1}^{nc} l_j} = \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \cdot \mathbf{x}_{ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \cdot \mathbf{x}_{ref}} \quad (3.34)$$

3.2.3 Dédution de l'équation de chemin de bac intermédiaire ou du bouilleur

L'équation du chemin de bac pour un système multiréactif est écrite en considération une alimentation au dessous et dessus du bac intermédiaire. Cette équation est en fait le bilan matière différentiel sur le bac intermédiaire avec plusieurs réactions :

$$\frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} = -D\mathbf{x}_D - W\mathbf{x}_W + \mathbf{A}_{NC \times NR} \sum_{\text{colonne}} \dot{\xi}_{NR} + F_d\mathbf{x}_{df} + F_w\mathbf{x}_{wf} \quad (3.35)$$

Le terme de réaction peut être éliminé en utilisant les constituants de référence.

$$\sum_{\text{colonne}} \dot{\xi}_{NR} = \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \left(D\mathbf{x}_{D,ref} + W\mathbf{x}_{w,ref} + \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,ref})}{dt} - F_d\mathbf{x}_{df,ref} - F_w\mathbf{x}_{wf,ref} \right) \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,ref})}{dt} &= -D \left(\mathbf{x}_D - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{D,ref} \right) - \\ &\quad - W \left(\mathbf{x}_W - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{w,ref} \right) + \\ &\quad + F_d \left(\mathbf{x}_D - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{df,ref} \right) + F_w \left(\mathbf{x}_W - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{wf,ref} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Le coté droite de l'équation peut être décrit sous une forme plus simple en utilisant des variables transformées suggérées par [19] [61], et [15].

$$\begin{aligned} &\frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,ref})}{dt} = \\ &= -D \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{D,ref} \right) \frac{\mathbf{x}_D - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{D,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{D,ref}} - \\ &- W \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{w,ref} \right) \frac{\mathbf{x}_W - \mathbf{A}_{N \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{w,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{w,ref}} + \\ &+ F_d \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{df,ref} \right) \frac{\mathbf{x}_{df} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{df,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{df,ref}} + \\ &+ F_w \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{wf,ref} \right) \frac{\mathbf{x}_{wf} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{wf,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{wf,ref}} \end{aligned} \quad (3.38)$$

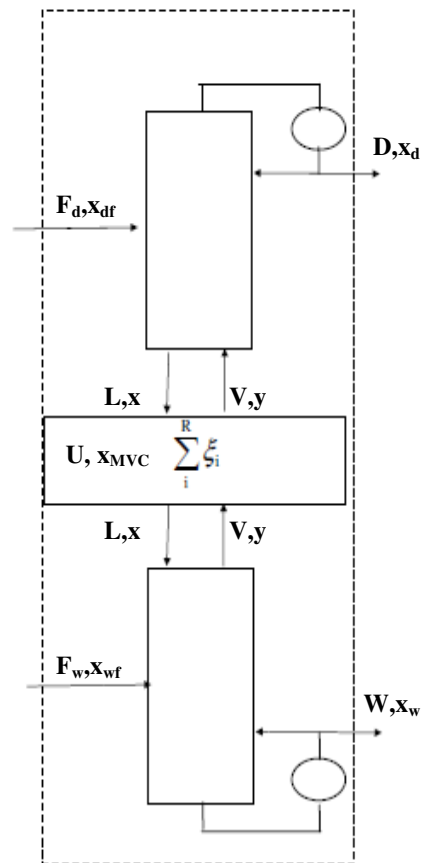


FIG. 3.4 – Bilan matière du bac intermédiaire réactif

$$\begin{aligned}
 \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}})}{dt} &= \\
 &= -\hat{D}\tilde{\mathbf{x}}_{\text{D}} - \hat{W}\tilde{\mathbf{x}}_{\text{W}} + \hat{F}_d\tilde{\mathbf{x}}_{\text{df}} + \hat{F}_w\tilde{\mathbf{x}}_{\text{wf}}
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Le côté gauche de l'équation se transforme en :

$$\begin{aligned}
 \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}})}{dt} &= \\
 &= U_{MV}\frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt} + \mathbf{x}_{MV}\frac{dU_{MV}}{dt} -
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

$$-\mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}U_{MV}\frac{d\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\frac{dU_{MV}}{dt}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d(U_{MV}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}})}{dt} &= \\
 &= U_{MV}\left(\frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}{dt}\right) + \\
 &\quad + \mathbf{x}_{MV}\left(1 - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\right)\frac{dU_{MV}}{dt}
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Où le terme $\frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt}$ peut être exprimé avec la forme différentielle de la fraction molaire réactive selon la transformation de Doherty [4] :

$$\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\mathbf{x}_{MV} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}{1 - \nu_{\text{T1}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}\right)}{dt} \tag{3.42}$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\left(1 - \nu_{\text{T1}\times\text{NR}} \cdot \mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\right) \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}{dt}\right)}{\left(1 - \nu_{\text{T1}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\right)^2} - \\
 &\quad - \frac{\left(\mathbf{x}_{MV} - \mathbf{A}_{\text{NC}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\right)\left(-\nu_{\text{T1}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\frac{d\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}}{dt}\right)}{\left(1 - \nu_{\text{T1}\times\text{NR}}\mathbf{B}_{\text{Nref}\times\text{NR}}^{-1}\mathbf{x}_{MV,\text{ref}}\right)^2}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} = \\ = \frac{\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}\right)^2}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}} + \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$+ \frac{\left(\mathbf{x}_{MV} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}\right) \left(-\nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt}\right)}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}_{MV}}{dt} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} = \\ = \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} (1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}) - \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} \end{aligned} \quad (3.45)$$

L'équation (3.45) peut être substituée dans le terme de la première parenthèse du côté droit de l'équation 3.41.

$$\begin{aligned} \frac{d(U_{MV} \mathbf{x}_{MV})}{dt} - \mathbf{A}_{NC \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d(U_{MV} \mathbf{x}_{MV,ref})}{dt} = \\ = \hat{U}_{MV} \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} + \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}\right) \frac{dU_{MV}}{dt} - \\ - U_{MV} \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Les équations (3.39) et (3.46) ont les mêmes termes au coté gauche, ainsi elles sont égales.

$$\begin{aligned} \hat{U}_{MV} \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} = -\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}\right) \frac{dU_{MV}}{dt} + \\ + U_{MV} \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} - \hat{D} \tilde{\mathbf{x}}_D - \hat{W} \tilde{\mathbf{x}}_W + \hat{F}_d \tilde{\mathbf{x}}_{df} + \hat{F}_w \tilde{\mathbf{x}}_{wf} \end{aligned} \quad (3.47)$$

La définition du bilan matière total de la colonne avec un bac intermédiaire est le suivant :

$$\frac{dU_{MV}}{dt} = -D - W + \nu_T \sum_{column} \dot{\xi} + F_d + F_w \quad (3.48)$$

La substitution de l'équation (3.48) dans (3.47) donne la forme finale de l'équation générale du chemin de bac ou du bac en présence plusieurs réactions instantanément équilibrées.

$$\begin{aligned} \hat{U}_{MV} \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} = & -\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref} \right) \left(-D - W + \nu_T \sum_{column} \dot{\xi} + F_d + F_w \right) + \\ & + U_{MV} \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt} - \hat{D} \tilde{\mathbf{x}}_D - \hat{W} \tilde{\mathbf{x}}_W + \hat{F}_d \tilde{\mathbf{x}}_{df} + \hat{F}_w \tilde{\mathbf{x}}_{wf} \quad (3.49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_{MV} \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{dt} = & \hat{D} \left(\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \frac{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{D,ref}} - \tilde{\mathbf{x}}_D \right) + \\ & + \hat{W} \left(\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \frac{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{W,ref}} - \tilde{\mathbf{x}}_W \right) - \\ & - \hat{F}_d \left(\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \frac{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{df,ref}} - \tilde{\mathbf{x}}_{df} \right) - \\ & - \hat{F}_w \left(\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \frac{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref}}{1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{wf,ref}} - \tilde{\mathbf{x}}_{wf} \right) - \quad (3.50) \end{aligned}$$

$$-\tilde{\mathbf{x}}_{MV} \left(1 - \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \mathbf{x}_{MV,ref} \right) \nu_T \sum_{column} \dot{\xi} + U_{MV} \tilde{\mathbf{x}}_{MV} \nu_{T1 \times NR} \mathbf{B}_{Nref \times NR}^{-1} \frac{d\mathbf{x}_{MV,ref}}{dt}$$

La solution graphique de l'équation générale est impossible, mais sa forme est beaucoup plus simple dans le cas des réactions équimolaires, quand $\nu_T = 0$. Dans le cas des réactions équimolaires les débits réactifs sont égaux à ceux des non réactifs, donc $\hat{U}_{MV} = U_{MV}$, $\hat{D} = D$ et $\hat{W} = W$. Par conséquent dans le cas des réactions équimolaires, l'équation du chemin de bac ou du bac est la suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{MV}}{d\tau} = & D (\tilde{\mathbf{x}}_{MV} - \tilde{\mathbf{x}}_D) + W (\tilde{\mathbf{x}}_{MV} - \tilde{\mathbf{x}}_W) - \\ & - F_d (\tilde{\mathbf{x}}_{MV} - \tilde{\mathbf{x}}_{df}) - F_w (\tilde{\mathbf{x}}_{MV} - \tilde{\mathbf{x}}_{wf}) \quad (3.51) \end{aligned}$$

Cette équation générale est applicable à tous les cas et se simplifie le cas d'une colonne d'enrichissement : $W = 0$, $F_w = 0$ et $\tilde{x}_{W,ref} = 0$, $\tilde{x}_{wf,ref} = 0$, $\tilde{x}_{W,i} = 0$ et similairement dans le cas d'une colonne d'épuisement : $D = 0$, $F_d = 0$ et $\tilde{x}_{D,ref} = 0$, $\tilde{x}_{df,ref} = 0$, $\tilde{x}_{D,i} = 0$.

3.3 Méthode de faisabilité des systèmes multiconstituants

La méthode graphique de l'analyse de faisabilité n'est pas applicable dans le cas du système que dans le cas des systèmes qui possèdent un degré de liberté au maximum égale à quatre selon la règle de Gibbs. Ce fait signifie que les systèmes non réactifs contenant plus de quatre constituants ($n > 4$) (T, x_1, x_2, x_3) ne peut pas être représentés graphiquement, car il faudrait avoir $n-1$ dimensions pour la représentation graphique. La définition des systèmes multiconstituants sont donc des systèmes possédant un degré de liberté plus que quatre.

Pendant l'analyse de faisabilité, les sections sont définies par des profils et les intersections des profils appartenant des sections différentes sont étudiés. Selon la définition de l'intersection, deux courbes se croisent, s'il y a au moins un point commun. Cette définition est aussi vrai dans les cas des courbes dans un espace de dimension n ($n > 3$). Trouver le point commun des profils est possible s'ils sont définir par des fonctions continus.

Pendant l'étude de faisabilité, le calcul des profils est fait par l'intégration d'équation différentielle, ainsi les courbes sont définies par des points discrets, mais il faut prendre en considération que les profils sont des courbes continus dans la réalité. Par conséquent pour trouver l'intersection mathématiquement, il faut considérer une ligne continue entre des points discrets, et ainsi l'intersection de deux segments de ligne peut être retrouvée avec la méthode suivante [36].

3.3.1 La recherche de l'intersection des profils dans un espace de dimension 2

Etant donnés deux segments, nommé L1 et L2, dans un espace de dimension 2 et les points terminaux de ces deux segments soient les suivantes :

- Points terminaux du segment L1 : $(x_1(1), y_1(1))$ et $(x_1(2), y_1(2))$
- Points terminaux du segment L2 : $(x_2(1), y_2(1))$ et $(x_2(2), y_2(2))$

Quatre équations avec quatre inconnus peuvent être écrites et résolues. Les quatre inconnus sont t_1 , t_2 , x_0 et y_0 d'où (x_0, y_0) est l'intersection de segment L1 et L2, t_1 est la distance entre le point départ du segment L1 et l'intersection relative à la longueur de L1 et t_2 est la distance entre le point départ du segment L2 et l'intersection relative à la longueur de L2. Ainsi les quatre équations sont les suivantes :

$$(x_1(2) - x_1(1))t_1 = x_0 - x_1(1) \quad (3.52)$$

$$(x_2(2) - x_2(1))t_2 = x_0 - x_2(1) \quad (3.53)$$

$$(y_1(2) - y_1(1))t_1 = y_0 - y_1(1) \quad (3.54)$$

$$(y_2(2) - y_2(1))t_2 = y_0 - y_2(1) \quad (3.55)$$

Réarrangeant et écrivant sous la forme de matrice,

$$\begin{bmatrix} x_1(2) - x_1(1) & 0 & -1 & 0 \\ 0 & x_2(2) - x_2(1) & -1 & 0 \\ y_1(2) - y_1(1) & 0 & -1 & 0 \\ 0 & y_2(2) - y_2(1) & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \\ x_0 \\ y_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1(1) \\ -x_2(1) \\ -y_1(1) \\ -x_2(1) \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

Appelons ce système $A \cdot T = B$. Nous pouvons résoudre pour T avec $T = A^{-1} \cdot B$. En ayant la solution il faut regarder la valeur de t_1 et t_2 . Si $0 \leq t_1 < 1$ et $0 \leq t_2 < 1$ les deux segments se croisent au point (x_0, y_0) .

En utilisant cette méthode, nous pouvons trouver l'intersection de deux segments définies par des points discrets dans un espace de dimension 2.

3.3.2 La recherche de l'intersection des profils dans un espace de dimension n

Pour la représentation graphique, je propose de représenter les courbes par des plans (ou plan de référence) définis par les paires des constituants du système étudié. Dans ce cas-là un plan est défini comme une fonction de composition molaire de deux composants. Dans le cas d'un système contenant n composants, il faut représenter les courbes par $S = \frac{n!}{2!(n-2)!}$ plans différents (où n est le nombre de composants). Si dans tous les plans, l'intersection existe dans le même point, l'intersection des courbes de dimension n-1 existe.

Selon la méthode mathématique il faut faire la même chose. Les courbes représentent des composition molaires tout au long de la colonne. Comme on a n constituants différents, chaque point est décrit par n coordonnées différentes. Les courbes d'un plan doit être décrit par des points de deux coordonnées. Pour trouver l'intersection de deux courbes, Il faut vérifier si les intersections des courbes existent dans chaque plan, puis il faut envisager les points d'intersections s'ils se correspondent aux mêmes coordonnées.

Exemple : La recherche de l'intersection des profils dans un espace de dimension 3

Dans cette section, on illustre la méthode présentée ci-dessus avec trois exemples très simples dans un espace de dimension 3.

Exemple 1. Etant donnés deux lignes A et B définis par des points discrets dans un espace de dimension 3 :

$$A = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -5 & -10 & 0 \\ -4 & -8 & 0 \\ -3 & -6 & 0 \\ -2 & -4 & 0 \\ -1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 3 & 6 & 0 \\ 4 & 8 & 0 \\ 5 & 10 & 0 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -5 & -15 & -20 \\ -4 & -12 & -16 \\ -3 & -9 & -12 \\ -2 & -6 & -8 \\ -1 & -3 & -4 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 4 \\ 2 & 6 & 8 \\ 3 & 9 & 12 \\ 4 & 12 & 16 \\ 5 & 15 & 20 \end{bmatrix}$$

Evidemment, le point commun est le point zéro avec les coordonnées (0,0,0). La Figure 3.5 représente les deux lignes et la Figure 3.6 montre les lignes dans les plans x_y , x_z et y_z . On peut constater que les profils se croisent et qu'ils se croisent au même point, au point zéro (0,0,0).

La méthode mathématique nous fournit exactement le même résultat.

- L'intersection de ligne A et B dans le plan x-y est : $[a_x, b_y] = \text{intersection}(A, B) = [0, 0]$, ainsi la coordonnée $x=0$ et la coordonnée $y=0$

- dans le plan x-z est : $[a_x, b_z] = \text{intersection}(A, B) = [0, 0]$, ainsi la coordonnée $x=0$ et la coordonnée $z=0$
- et dans le plan y-z est : $[a_y, b_z] = \text{intersection}(A, B) = [0, 0]$, ainsi la coordonnée $y=0$ et la coordonnée $z=0$.

Par conséquent les coordonnées de l'intersection dans tous les cas est $x=0, y=0, z=0$ qui signifie que le point de l'intersection est vraiment le point zéro.

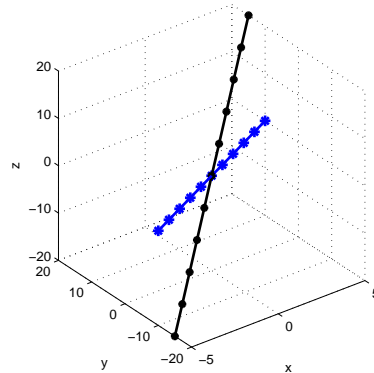


FIG. 3.5 – L'intersection des lignes A et B dans l'espace de dimension 3

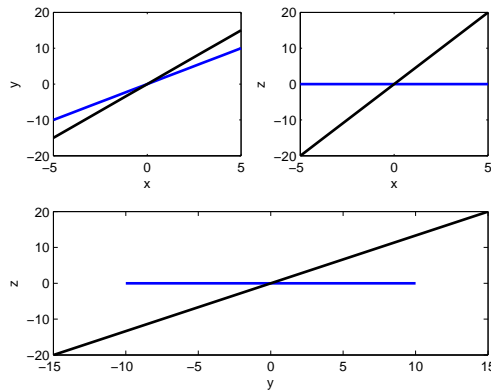


FIG. 3.6 – L'intersection des lignes A et B dans les plans

Exemple 2. Dans le deuxième exemple on cherche l'intersection des mêmes lignes, mais les points discrets des lignes A et B ne contiennent pas le point zéro,

ainsi les lignes (A^* et B^*) sont définies comme cela :

$$A^* = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -5 & -10 & 0 \\ -4 & -8 & 0 \\ -3 & -6 & 0 \\ -2 & -4 & 0 \\ -1 & -2 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 3 & 6 & 0 \\ 4 & 8 & 0 \\ 5 & 10 & 0 \end{bmatrix}$$

$$B^* = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -5 & -15 & -20 \\ -4 & -12 & -16 \\ -3 & -9 & -12 \\ -2 & -6 & -8 \\ -1 & -3 & -4 \\ 1 & 3 & 4 \\ 2 & 6 & 8 \\ 3 & 9 & 12 \\ 4 & 12 & 16 \\ 5 & 15 & 20 \end{bmatrix}$$

Evidemment l'intersection doit être le même point, i.e. le point zéro (0,0,0)., comme on peut le voir sur la Figure 3.7. En résolvant le problème avec la méthode mathématique, nous avons le même résultat que dans le cas précédent.

Exemple 3. Dans cet exemple la ligne B reste dans sa position et la ligne A est déplacée, et nommée C, ainsi il n'y a pas d'intersection entre les lignes B et C. La ligne C définie par des points discrets suivants :

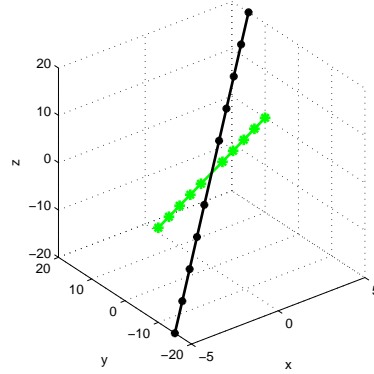


FIG. 3.7 – L'intersection des lignes A* et B* dans l'espace de dimension 3

$$C = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -5 & -8 & 0 \\ -4 & -6 & 0 \\ -3 & -4 & 0 \\ -2 & -2 & 0 \\ -1 & -0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 4 & 0 \\ 2 & 6 & 0 \\ 3 & 8 & 0 \\ 4 & 10 & 0 \\ 5 & 12 & 0 \end{bmatrix}$$

La Figure 3.8 représente ces deux lignes et la figure 3.9 montre les lignes dans les plans x_y , x_z et y_z . Même si l'intersection se voit dans tous les plans, l'intersection entre B et C n'existe pas, car les points d'intersection dans les plans différents ne représente pas le même point.

La méthode mathématique nous donne le résultat suivant. Dans tous les cas, nous avons un seul point d'intersection et

- l'intersection de ligne C et B dans le plan x-y est : $[c_x, b_y] = \text{intersection}(C, B) = [2, 6]$, ainsi la coordonnée $x=2$ et la coordonnée $y=6$,
- l'intersection de ligne A et B dans le plan x-z est : $[c_x, b_z] = \text{intersection}(C, B) = [0, 0]$, ainsi la coordonnée $x=0$ et la coordonnée $z=0$,
- et l'intersection de ligne A et B dans le plan y-z est : $[c_y, b_z] = \text{intersection}(C, B) = [0, 0]$, ainsi la coordonnée $y=0$ et la coordonnée $z=0$.

3.3. MÉTHODE DE FAISABILITÉ DES SYSTÈMES MULTICONSTITUANTS

Les coordonnées x et y du point d'intersection ne sont pas égales, ainsi les points d'intersection des plans ne se correspondent pas. Par conséquent il n'y a pas d'intersection.

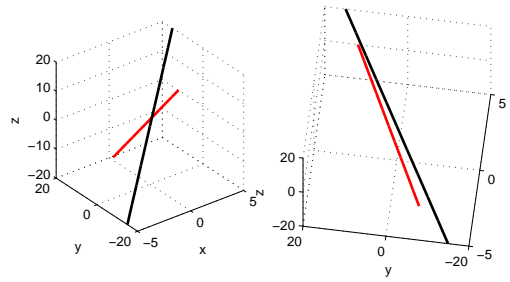


FIG. 3.8 – L'intersection des lignes C et B dans l'espace de dimension 3

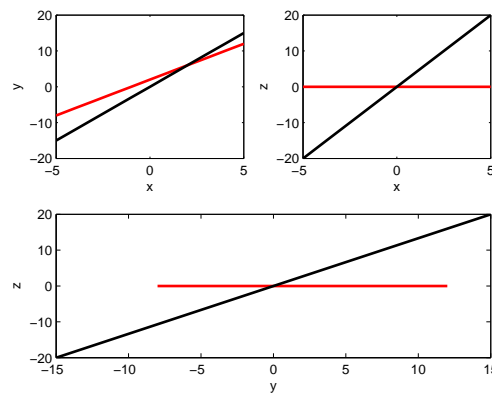


FIG. 3.9 – L'intersection des lignes C et B dans les plans

Dans un espace de dimension $n > 3$, la méthode fonctionne similairement. Dans tous les plans il faut trouver les intersections, puis il faut examiner si les intersections se correspondent.

3.4 Conclusion

Puisque la conception des procédés complexes commence habituellement par l'analyse de faisabilité une méthode simple et fiable a été élaborée avec laquelle les systèmes multiréactifs et multiconstituants peuvent être envisagés. Comme la méthode élaborée est basée sur la méthode de Stéger [57], j'ai commencé avec la présentation de cette méthode. Ensuite j'ai déduit les équations des profils multiréactifs et le chemin de bac réactif.

La méthode graphique de Stéger [57] de l'analyse de faisabilité n'est applicable que dans le cas de systèmes qui possèdent un degré de liberté au maximum égal à quatre selon la règle de Gibbs. Par conséquent j'ai étendue la méthode de représentation graphique pour les systèmes multiconstituants.

Chapitre 4

L'étude de faisabilité

L'étude systématique de faisabilité d'un système étudié conformément au chapitre 3 est présenté dans ce chapitre. Le cinétique du système choisi a été présenté dans le chapitre 2.

Le champ d'application industriel de la distillation réactive étant très vaste, comme l'illustre la forte proportion de brevets présentée par Malone et Doherty [35] un large choix de réactions demeure envisageable. La méthode précédemment présentée est élaboré pour des systèmes multiréactifs. Par conséquent cette méthode est démontrée ici sur un système de deux réactions consécutives réversibles en produisant du carbonate de diéthyl (DEC) et du méthanol (MeOH) pour de multiples raisons :

- le système contient deux réactions
- les réactions sont limité par équilibre chimique, ainsi en utilisant la distillation le taux de conversion peut être améliorer
- des données sur l'équilibre chimique et sur les équilibres entre phases sont disponibles dans la littérature et/ou sont accessibles par des expérimentations
- les propriétés physico-chimiques, telle la température d'ébullition, de ces produits sont raisonnables
- la production de DEC est importante comme un solvant et un réactif utilisé dans la fabrication de produits pharmaceutiques, des engrais, des pesticides, des teintures et des polymères.

Le système contenant deux produits souhaités, ainsi les différentes configurations de la colonne avec un bac intermédiaire seront envisagées. Tout d'abord les configurations avec un bac réactif et des colonnes réactives seront examinées, puis les configurations avec un bac réactif et des colonnes non réactives seront examinées. On commence toujours par tracer des réseaux de profils avec un reflux total et puis avec des taux de reflux fini, ensuite les conditions de faisabilité sont étu-

diées.

Une configuration est dite faisable si les produits souhaités peuvent être soutirés à partir du mélange initiale. L'étude de faisabilité vise à déterminer une région de compositions du bac, appelée 'la région faisable', d'où les produits souhaités peuvent être atteints par des profils de colonne, et à déterminer le domaine des paramètres de colonne tels que le taux de reflux (R), le taux de rebouillage ($S=V/W$) et les taux d'alimentation (F_d/V et/ou F_w/L) avec lesquels la région faisable est valide et assez grande pour produire les produits souhaités (Figure 4.1). Les combinaisons potentielles des sections de colonne appropriées constituent les structures de colonne de candidat pour produire les produits désirés.

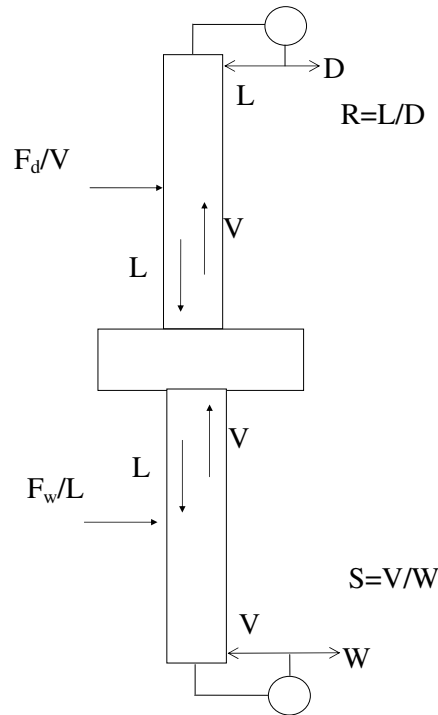


FIG. 4.1 – Schéma d'une colonne avec un bac intermédiaire

4.1 Configurations réactives de la colonne avec un bac intermédiaire réactif

Les configurations avec les sections et avec un bac intermédiaire réactifs sont appelées les configurations entièrement réactives. Ils ont soit un catalyseur homogènes soit un catalyseur hétérogène dans l'ensemble la colonne, y compris le bac intermédiaire.

4.1.1 L'analyse à reflux total

L'opération sans soutirage des produits est le cas limite de n'importe quel procédé de distillation discontinue, et elle est habituellement analysée avant des taux finis de reflux et/ou rebouillage, parce que le reflux total et/ou le rebouillage total implique la pureté des produits la plus élevée dans les systèmes conventionnels de distillation.

En raison des réactions instantanément équilibrées, la dimension du système réactif est réduit à une hypersurface 2D. Cette hypersurface est désignée sous le nom de 'la surface réactive', et est projetée dans un plan comme il est montré sur la Figure 4.2.

L'espace réactif contient un noeud instable (l'azéotrope de DMC-MeOH), dénoté par UN et un noeud stable (DEC), dénoté par SN. Les produits désirés sont le DEC comme produit pied et le MeOH comme distillat. Puisque le sommet DEC est le noeud stable du système, la production du DEC pur est faisable. Par contre, le MeOH pur ne peut pas être produit comme distillat avec une section d'enrichissement réactive parce que le sommet MeOH est un point de selle du système.

Par contre il y a une région étroite de courbes de résidu réactives près du côté EtOH-MeOH dont les courbes touchent la région cible. Ainsi, la pureté désirée peut être atteinte avec un nombre fini des étages théoriques. La région faisable est l'ensemble des compositions de cette région étroite (région grise sur la Figure 4.2) qui relie le sommet DEC à la région cible autour du sommet MeOH.

La région faisable peut augmenter en utilisant une section extractive selon les retours d'expériences de la distillation extractive discontinue. Par conséquent la production du MeOH est possible si les profils extractifs relient la région cible et la région de compositions potentielles du bac, c.-à-d. les profils extractifs croisent les courbes du résidu de la région faisable mentionnée ci-dessus.

L'EtOH est un bon candidat pour jouer le rôle de l'entraîneur, parce que le noeud stable des profils extractifs se décale du point le plus léger du système vers le sommet "entraîneur" avec l'augmentation du rapport d'alimentation. Ainsi, on s'attend à ce que le noeud stable s'approche du côté EtOH-MeOH ou du côté de DEC- EtOH avec l'augmentation du débit de l'alimentation EtOH. En conclusion, l'EtOH est

un bon entraîneur parce que c'est déjà un composant du système de réaction, et aucun composant étranger ne serait ainsi impliqué.

Sur le Figure 4.3 les noeuds stables des profils extractifs en fonction du taux d'alimentations sont représentés avec les points bleus, et la ligne rouge en gras représente une courbe d'enrichissement arbitrairement choisie passant par la région cible. On peut constater que le noeud stable se dirige de l'azéotrope DMC-MeOH vers le sommet EtOH avec une augmentation du taux d'alimentation (F_d/V). Il est pratiquement situé sur le côté d'EtOH-MeOH avec un taux d'alimentation supérieure à 0.3 ($F_d/V \geq 0.3$).

Comme il est montré sur le Figure 4.4, tous les profils extractifs à $F_d/V = 0.3$ se dirigent de la charge vers le noeud stable des profils extractifs (dénnotés par des courbes rouges) et ainsi croisent la courbe candidate, c.-à-d. le profil d'enrichissement dénoté par une courbe rouges) dérivé de la région cible. Ainsi, avec un reflux total et avec un taux d'alimentation plus grand que 0.3 ($F_d/V \geq 0.3$), la pureté désirée en MeOH peut être atteinte à partir de l'ensemble du domaine de composition.

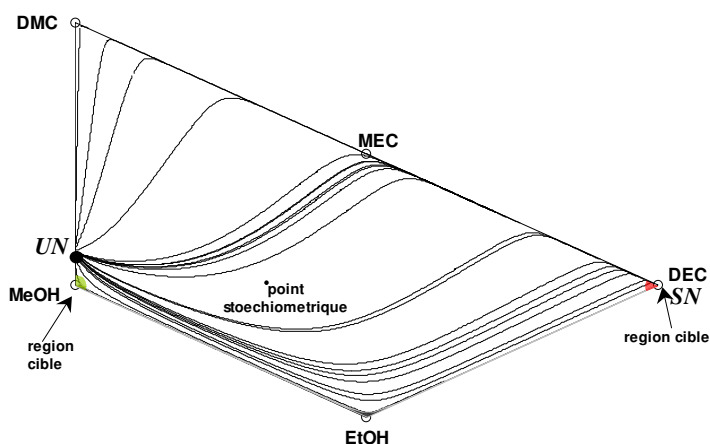


FIG. 4.2 – Les courbes de résidu dans l'espace transformé

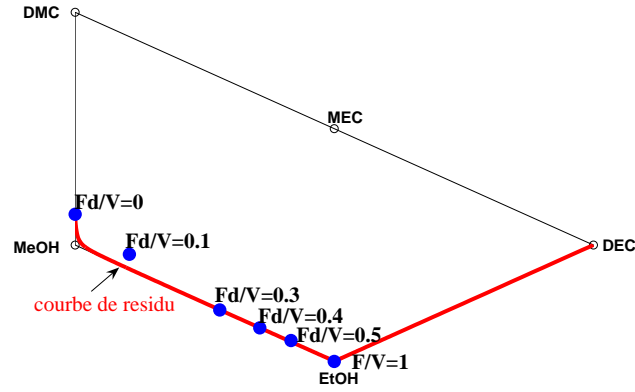


FIG. 4.3 – Les noeuds stables des profils extractifs à des taux de reflux infini et à des taux d'alimentation différents

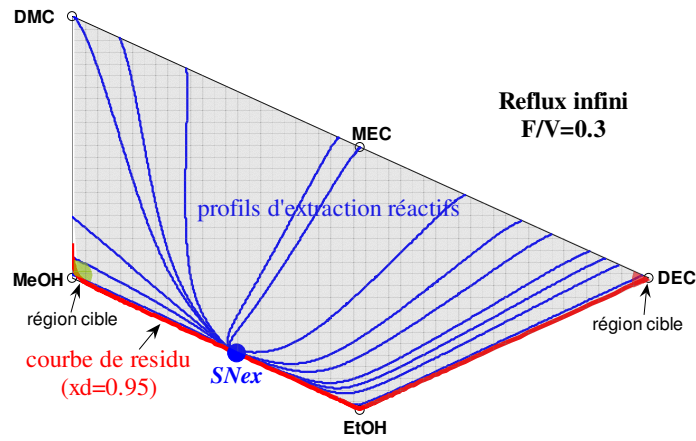


FIG. 4.4 – Les profils extractifs réactifs à reflux total et au taux d'alimentation de 0.3 ($R=\infty$, $F_d/V = 0.3$)

4.1.2 L'analyse à reflux fini

Effet du taux de reflux et taux d'alimentation de la section d'enrichissement.

Des profils d'enrichissement réactifs avec un taux de reflux fini sont calculés avec les équations présentées dans le Tableau 3.1. Les conditions initiales pour l'intégration numérique de l'équation sont choisies à l'intérieur de la région cible près du sommet du MeOH. Trois profils d'enrichissement calculés avec des taux de reflux différents sont montrés sur le Figure 4.5. A $R=4$ le profil se situe le long du côté EtOH-MeOH mais n'atteint pas le sommet EtOH. Avec un taux de reflux supérieure à 5 ($R \geq 5$) les profils sont plus longs, tournent vers le côté DEC-MEC et se situent le long de ce côté avant d'atteindre le noeud stable. Le cas du taux de reflux égal à 5 ($R=5$) peut être donc considéré comme taux de reflux minimum. La région faisable sans section extractive est ainsi une région de composition délimitée par les côtés DEC-MEC, DEC-EtOH et EtOH-MeOH et le profil d'enrichissement calculé à $R=5$. La production de MeOH pur comme distillat sans section extractive est en principe possible à $R \geq 5$.

Par contre maintenir une grande concentration et quantité d'EtOH dans le bac exigeraient un volume de bac très élevé, car cette région est loin des conditions stoechiométriques. C'est pourquoi nous allons étudier l'alternative qui consiste à alimenter en continu de l'EtOH et donc d'être en présence d'une section extractive. Des profils extractifs réactifs avec un taux de reflux fini et des taux d'alimentation différents sont calculés avec les équations présentées dans le Tableau 3.1. Les compositions initiales sont choisies près d'un coté du quadrilatère. Quelques profils extractifs calculés avec le profil d'enrichissement sont montrés dans les Figures 4.6 et 4.7 à $R = 5$ et à deux taux d'alimentation différents $F_d/V = 0.1$ et $F_d/V = 0.2$. Au taux d'alimentation $F_d/V = 0.1$, deux régions de profils extractifs peuvent être distinguées. Les profils de l'une de ces régions se dirigent vers un noeud stable situé près du côté EtOH-MeOH ; les autres profils se dirigent hors du quadrilatère par le côté DEC-EtOH. Bien que quelques profils extractifs croisent le profil d'enrichissement, la région faisable est loin de point stoechiométrique, qui peut être considéré comme une composition possible du bac intermédiaire.

Avec un taux d'alimentation plus élevé le noeud stable près du côté d'EtOH-MeOH disparaît. Au taux d'alimentation $F_d/V = 0.2$ tous les profils extractifs se dirigent vers un point en dehors du quadrilatère, et tous les profils extractifs de l'extérieur de la région faisable des profils enrichissement croisent le profil d'enrichissement candidat (un profil arbitrairement choisi dérivé de la région cible). Quand la composition du bac est située près du côté de DMC-MeOH, donc de la région faisable (montrée par une région ombragée sur la Figure 4.7), les produits souhaités peuvent être atteints avec la combinaison d'une section extractive et d'une section d'enri-

chissement.

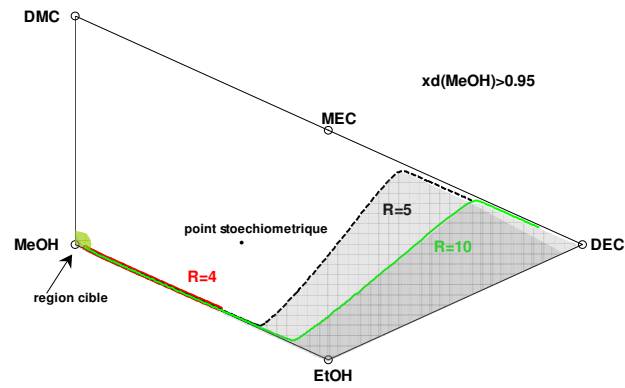


FIG. 4.5 – Profils d'enrichissement avec un taux de reflux fini ($R=4$, $R=5$, $R=10$)

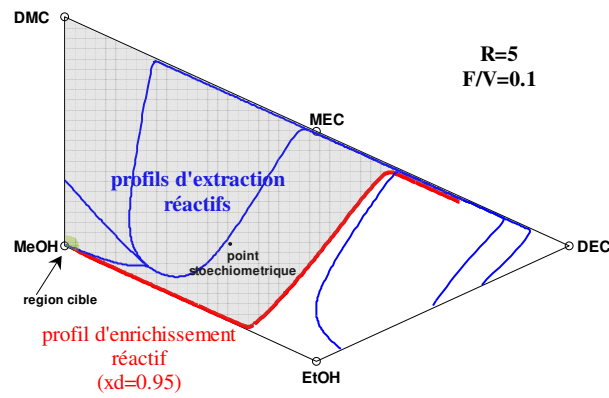


FIG. 4.6 – Profil extractif réactif avec un taux de reflux $R=5$ et à $F_d/V = 0.1$

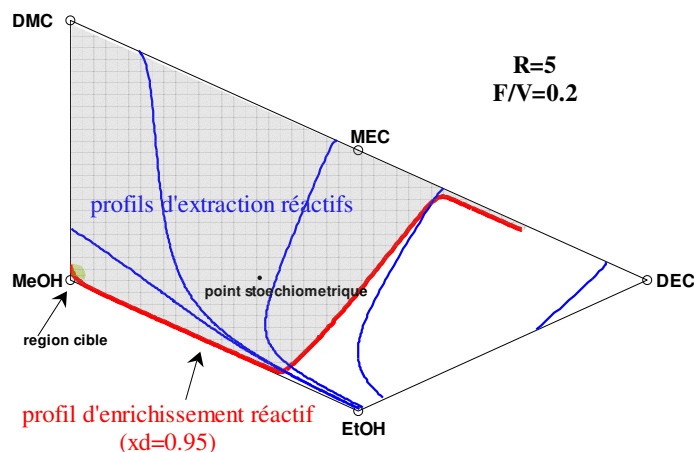


FIG. 4.7 – Profil extractif réactif avec taux de reflux $R=5$ et à $F_d/V = 0.2$

Effet du taux de rebouillage et du taux d'alimentation de la section d'épuisement.

Des profils d'épuisement réactifs avec un taux de rebouillage fini sont calculés avec les équations montrées dans le tableau 3.1. Le point initial de l'intégration numérique de l'équation est choisi à l'intérieur de la région cible près du sommet de DEC. Trois profils d'épuisement calculés avec des taux de rebouillage différents sont montrés sur le Figure 4.8. Plus le taux de rebouillage diminue, plus les profils deviennent courts. La région faisable contient tous les profils qui se situent entre les profils montrés et le côté de DEC-EtOH et entre les sections finales des profils montrés et le côté de MeOH-EtOH. C'est une région faisable plutôt étroite, et elle est loin du point stoechiométrie, qui peut être considérée comme une composition potentielle du bac.

L'application d'une section extractive en utilisant EtOH comme entraîneur peut prolonger la région faisable même dans ce cas-ci. Des profils extractifs réactifs avec un taux de rebouillage fini et des taux d'alimentations différents sont calculés avec les équations montrées dans le tableau 3.1. Quelques profils extractifs calculés et le profil d'épuisement dérivé de la région cible sont montrés sur les figures 4.9 et 4.10 à $S=10$ et à deux taux d'alimentation différents, à $F_w/L = 0.3$ et à $F_w/L = 0.5$. Aux taux d'alimentation de 0.3 ou 0.5 ($F_w/L = 0.3$ ou $F_w/L = 0.5$), les profils

extractifs (dessinés par des courbes noires) se dirigent vers deux noeud stable différents quelque part en dehors du quadrilatère, et quittent l'espace réactive par le côté de DEC-EtOH près du sommet de DEC, et par le côté de MeOH-EtOH près du sommet d'EtOH. La plupart des profils extractifs croisent le profil d'épuisement et la région faisable devient remarquablement plus grande avec une section extractive, et ainsi les profils extractifs relient le point stoechiométrique et la région cible.

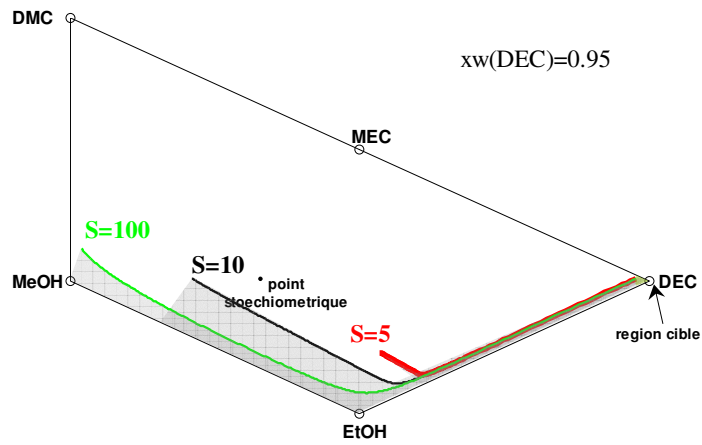


FIG. 4.8 – Profil d'épuisements avec des taux de rebouillage finis

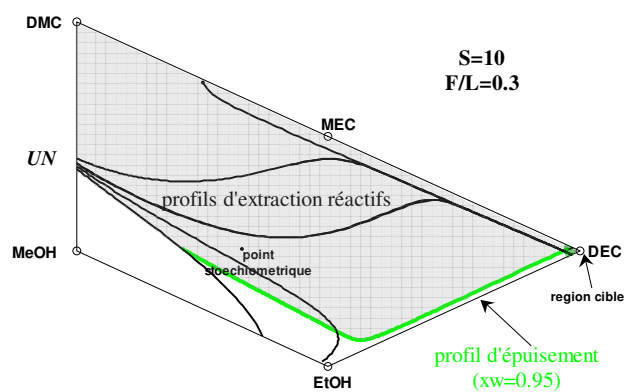


FIG. 4.9 – Profils extractifs réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.3$

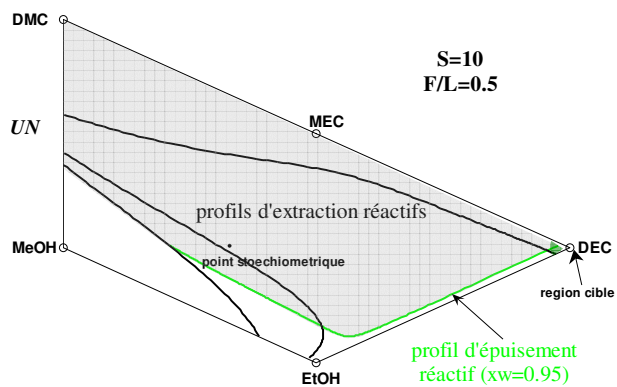


FIG. 4.10 – Profils extractifs réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.5$

La faisabilité de la colonne avec un bac intermédiaire

La région faisable dans une colonne avec un bac intermédiaire est la région de composition faisable dans le bac. Ces compositions devraient être faisables pour les deux sections de la colonne (section au dessous et dessus du bac intermédiaire) ; ainsi la région faisable est l'intersection des deux régions faisables. Considérant les sections extractives au-dessus et au-dessous du bac, la région faisable à $R=5$, à $S=10$, à $F_d/V = 0.2$, et à $F_w/L = 0.3$ est montré avec une région ombragée sur le Figure 4.11.

Le chemin du bac est l'évolution du chemin des compositions ou du bac intermédiaire en fonction du temps. Comme pendant le procédé la valeur de D et W est un paramètre opérationnel facultatif et variable. Dans une colonne avec un bac intermédiaire le taux production est défini par $\lambda = \frac{D}{D+W}$ ([3]) est un paramètre sans dimensions et sa valeur varie de 0 à 1 ($\lambda \in [0; 1]$). En changeant la valeur de λ , la composition dans le bac peut être contrôlée dans des directions différentes. Le chemin du bac réactif est calculé en intégrant l'équation (3.51) d'un point initial arbitrairement choisi : $x_0(\text{DEC}, \text{DMC}, \text{EtOH}, \text{MEC}, \text{MeOH}) = [0.013 \ 0.160 \ 0.184 \ 0.134 \ 0.509]$. Le chemin du bac se dirige vers des directions différentes selon le taux de production comme il est montré sur la Figure 4.12. La composition du bac reste la plus longue dans la région faisable quand le taux de production est égale à 0.91 ($\lambda = 0.91$).

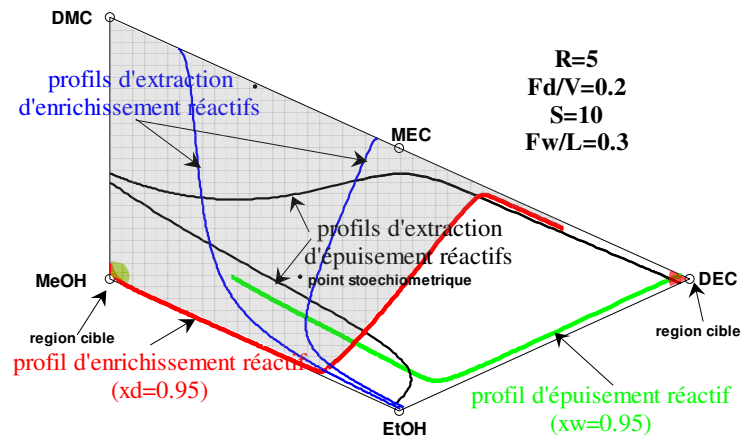


FIG. 4.11 – La région faisable de la colonne avec un bac intermédiaire avec deux sections extractive

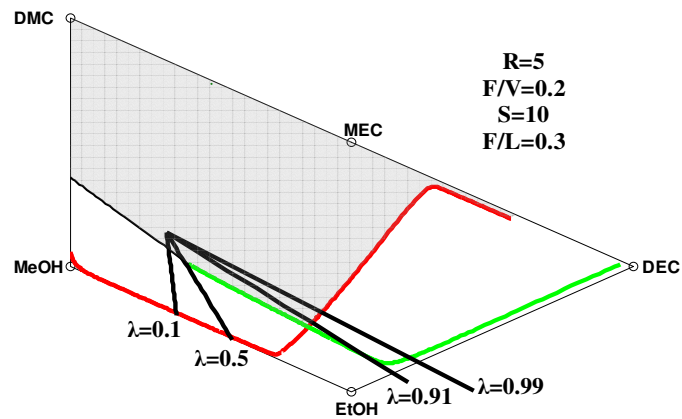


FIG. 4.12 – Le chemin du bac avec des taux de production différents

D'autres configurations

Comme la position de l'alimentation est quelconque et que le nombre de l'alimentation n'est pas limité il y a bien d'autres configurations envisageables. N'importe laquelle d'entre elles peut être étudiée en utilisant cette méthode. Dans cette section, les configurations entièrement réactives montrées sur le Figure 4.13 seront examinées.

Comme on peut voir sur la Figure 4.14, la région faisable de la section d'enrichissement et d'épuisement entièrement réactive ne se croisent que dans une région très petite. Par conséquent, d'un point de vue pratique la configuration de la Figure 4.13.a n'est pas faisable.

Dans le cas de la configuration de la Figure 4.13.b, c et d, il n'a qu'une seule section au dessus du bac intermédiaire, soit une section d'enrichissement, soit une section extractive. On a bien constaté dans la section 4.1.2 que la production de MeOH exige des étages d'enrichissement et des étages extractifs, ainsi la configuration de la Figure 4.13.b, c et d n'est pas faisable.

Dans le cas de la configuration de la Figure 4.13.e, d'abord la partie supérieure et inférieure de la colonne avec un bac intermédiaire est examinée séparément. Comme le noeud stable des profils extractifs est loin du sommet de MeOH, les étages d'enrichissement sont nécessaires pour que les profils atteignent le sommet MeOH.

Comme la partie supérieure de la configuration de la Figure 4.13.e est la combinaison d'une section d'enrichissement et d'extractive, la production de MeOH pur est possible. Cependant la partie inférieure de la colonne utilise exclusivement des étages extractifs. Un des noeuds stables des profils d'extraction d'épuisement réactif est le produit désiré (DEC), comme il est montré sur la Figure 4.9 ou 4.10, mais la région faisable est beaucoup plus petite. Par conséquent la configuration de la Figure 4.13.e est faisable pour la production simultanée de MeOH et de DEC.

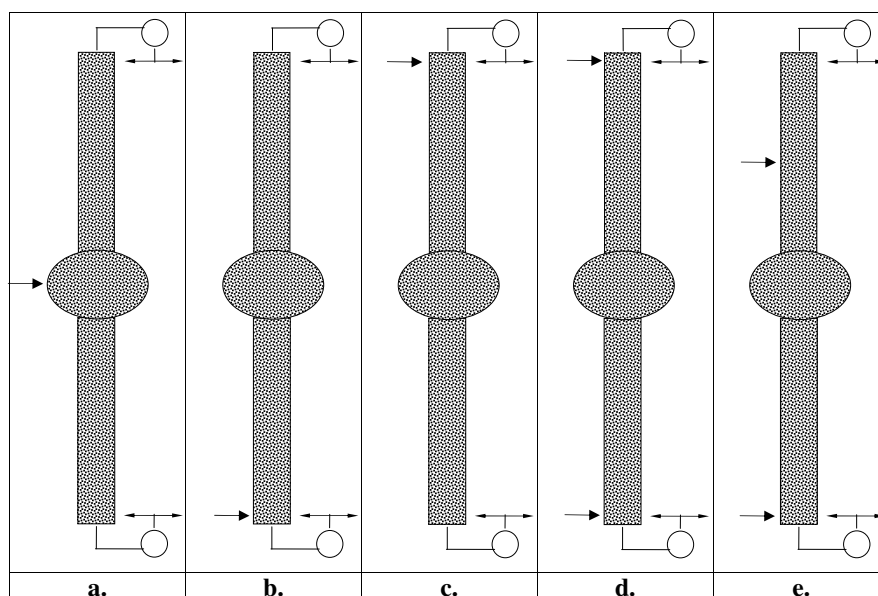


FIG. 4.13 – D'autres configurations possibles

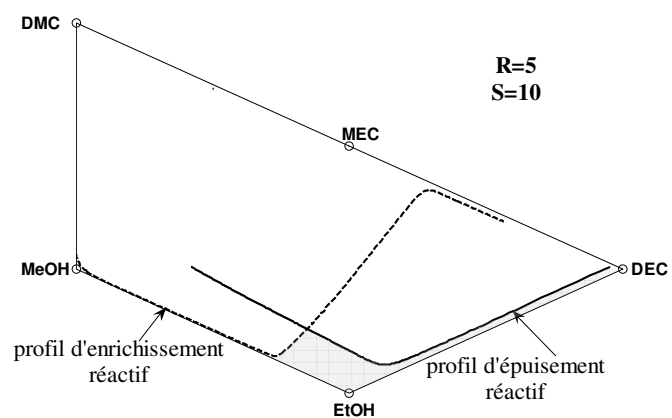


FIG. 4.14 – La région faisable de la configuration de Figure 13.a

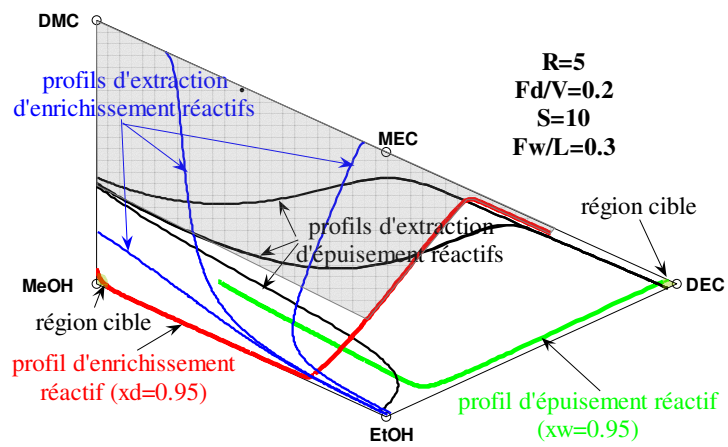


FIG. 4.15 – La région faisable de la configuration de la Figure 13.e

4.2 Configurations avec un bac réactif et avec des sections non réactives de la colonne avec un bac intermédiaire

Dans le système étudié, il y a cinq constituants, la représentation graphique de la courbe de résidu non réactif ou des profils non réactifs en 2D ou 3D est impossible. Par contre en appliquant la méthode présentée dans le chapitre 3 les profils peuvent être représentés par 10 plans de référence. Par conséquent les configurations contenant des sections non réactives peuvent être aussi examinées avec cette méthode.

Les courbes de résidu et les profils seront aussi présentés dans l'espace transformé. Il faut prendre en considération que :

- si les profils représentés dans l'espace transformé ne se coupent pas, l'intersection des profils des compositions réelles n'existe pas
- si l'intersection est présentée dans l'espace transformé, cela ne signifie pas forcément que les profils se croisent dans la réalité.

La représentation dans l'espace transformé nous informe aussi de la direction possible des profils et nous aide à imaginer l'espace non réactif.

4.2.1 L'analyse à reflux total

Les Figures 4.16 et 4.18 représentent les courbes de résidu du système non réactif dans l'espace transformé et dans les plans.

La Figure 4.19 représente l'évolution des courbes de résidu non réactif à l'aide du point d'ébullition des composants purs et des azéotropes. Les flèches vont toujours dans la direction du composant ayant la température de bulle plus grande. L'évolution des courbes est la même, elles se dirigent toujours dans la direction du composant ayant le point d'ébullition le plus grand. Le système non réactif comporte trois azéotropes binaires : DMC-MeOH, DMC-EtOH, et MEC-EtOH et il n'y a aucune azéotrope ternaire (voir aussi le Tableau 2.6).

Comme dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire le distillat est toujours le(s) noeud(s) instable(s) (UN) et le produit en pied est le(s) noeud(s) stable(s) (SN). Dans le système étudié le noeud instable est l'azéotrope de DMC-EtOH et le MeOH, qui est le produit désiré comme distillat, est un des points de selle du système. Par conséquent, la production du MeOH dans une section d'enrichissement non réactif n'est pas faisable, comme dans le cas réactif. Le noeud stable du système étudié est le DEC, qui est l'un des produits désirés, donc sa production est faisable à reflux total.

Par contre, il existe une région étroite de courbes de résidu réactives dont les courbes touchent la région cible. Ainsi, la pureté désirée peut être atteinte avec

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

un nombre fini d'étages théoriques. Sur la Figure 4.16, la courbe de résidu dérivé de la région cible ($x_d > 0.95$) est représentée par une courbe rouge dans l'espace transformé et la Figure 4.20 représente cette courbe dans les dix plans.

Comme on le voit dans l'espace transformé et dans les plans la région faisable de la section d'enrichissement non réactif se situe près du côté d'EtOH-MeOH ou bien elles se dirige entre l'EtOH et MeOH. Sur les plans n°1, n°3 et n°6 la courbe reste près du point zéro ($x=(0,0)$), sur les plans de référence n°2-6, n°7-8 et n°10 elle se situe sur l'un des côtés. Par conséquent, la charge doit contenir beaucoup d'EtOH et/ou MeOH et très peu de DEC, DMC et MEC pour que la production de MeOH soit possible.

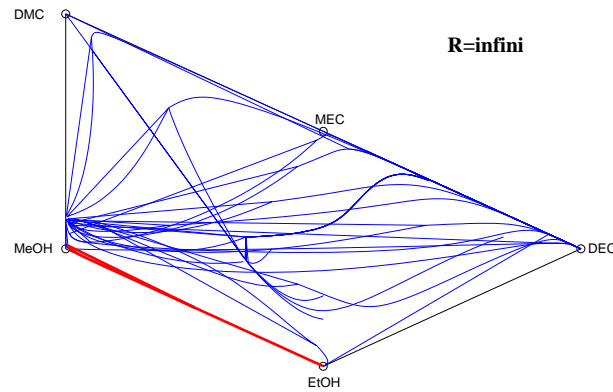


FIG. 4.16 – Les courbes de résidu non réactives dans l'espace transformé

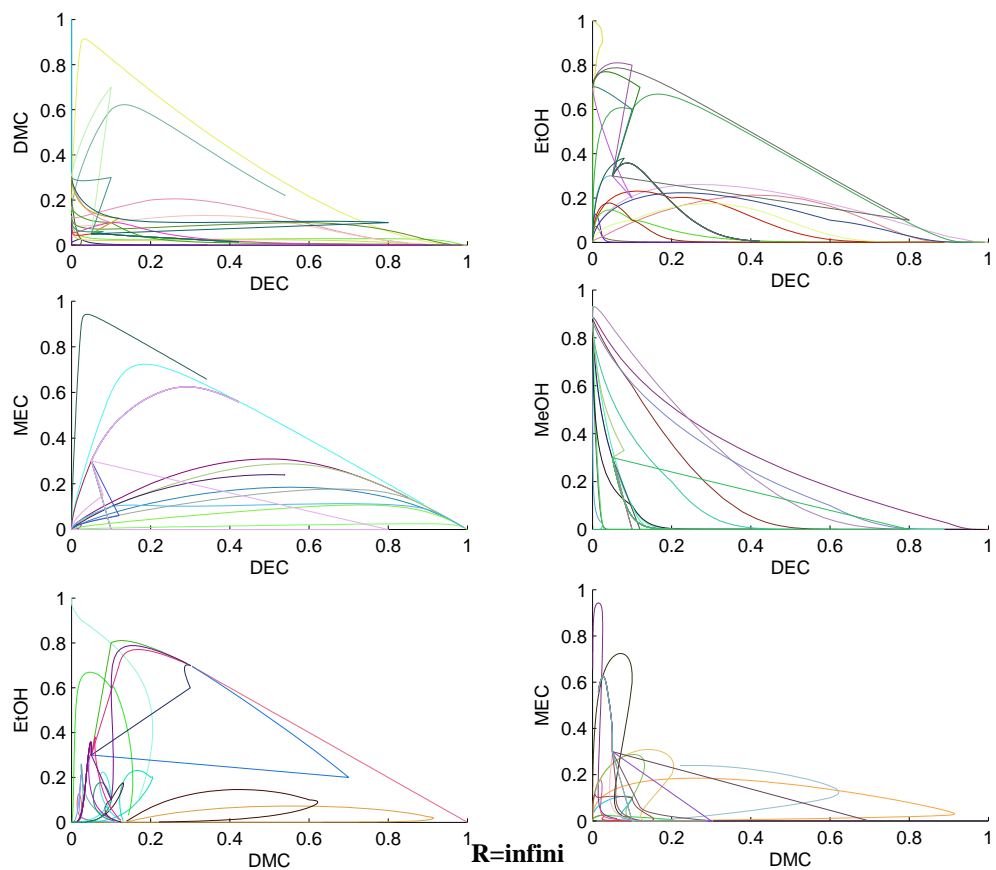


FIG. 4.17 – Les courbes de résidu non réactif dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

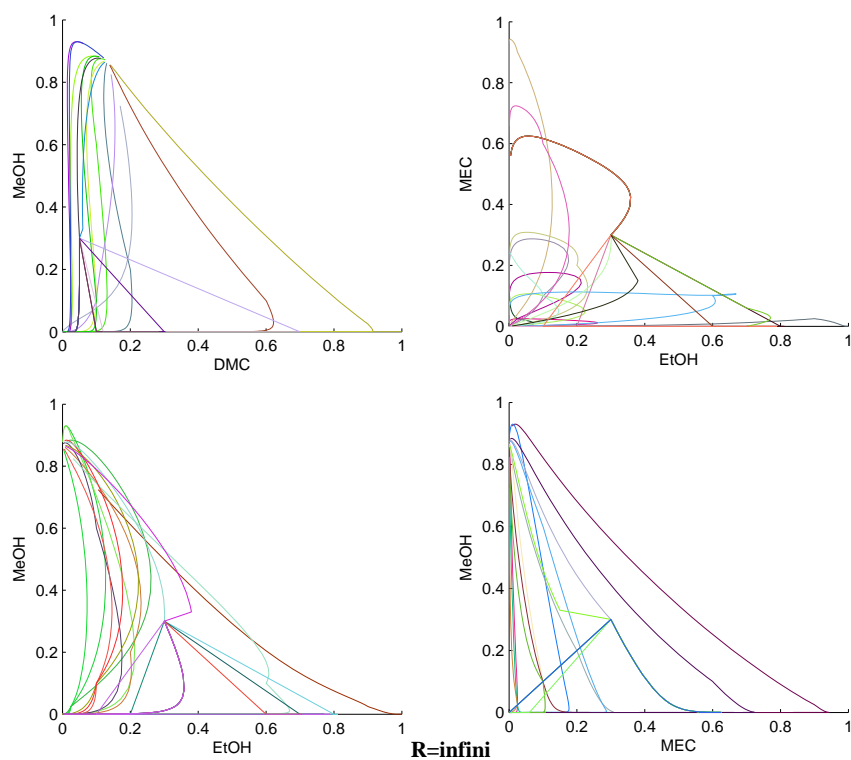


FIG. 4.18 – Les courbes de résidu non réactif dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence

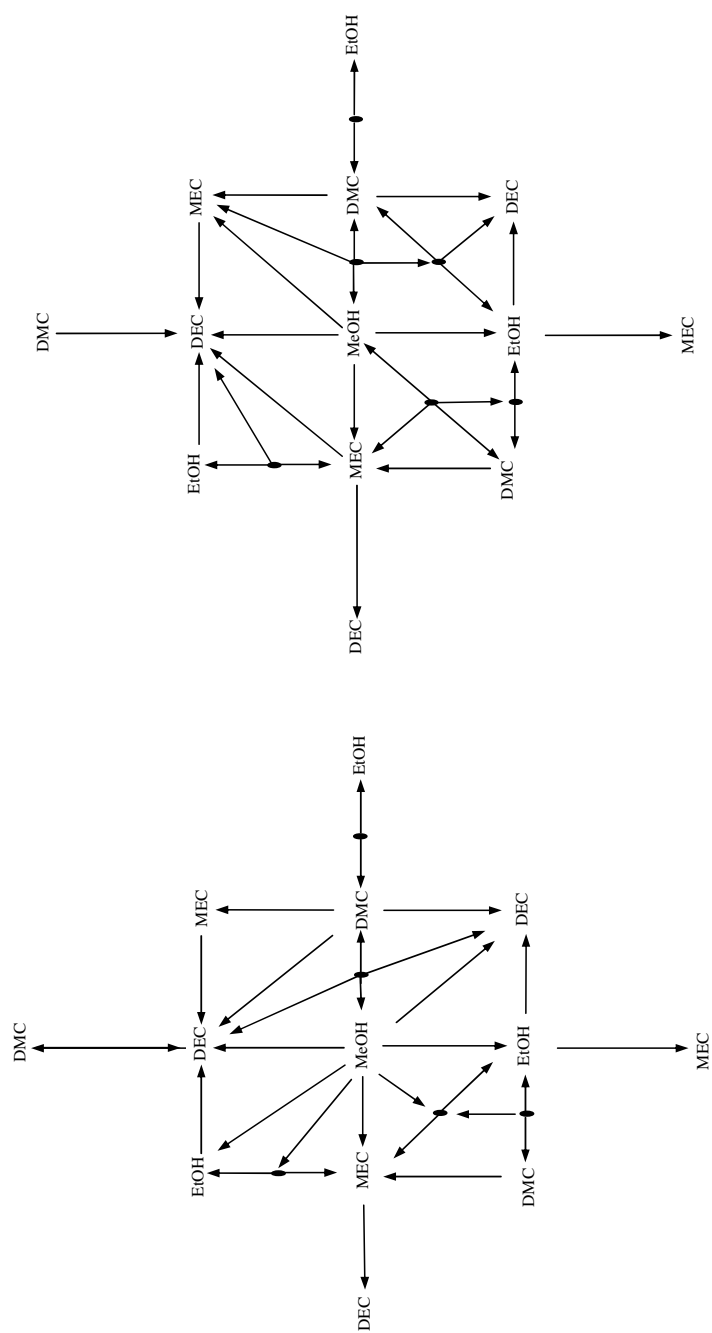


FIG. 4.19 – L'évolution des courbes de résidu

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

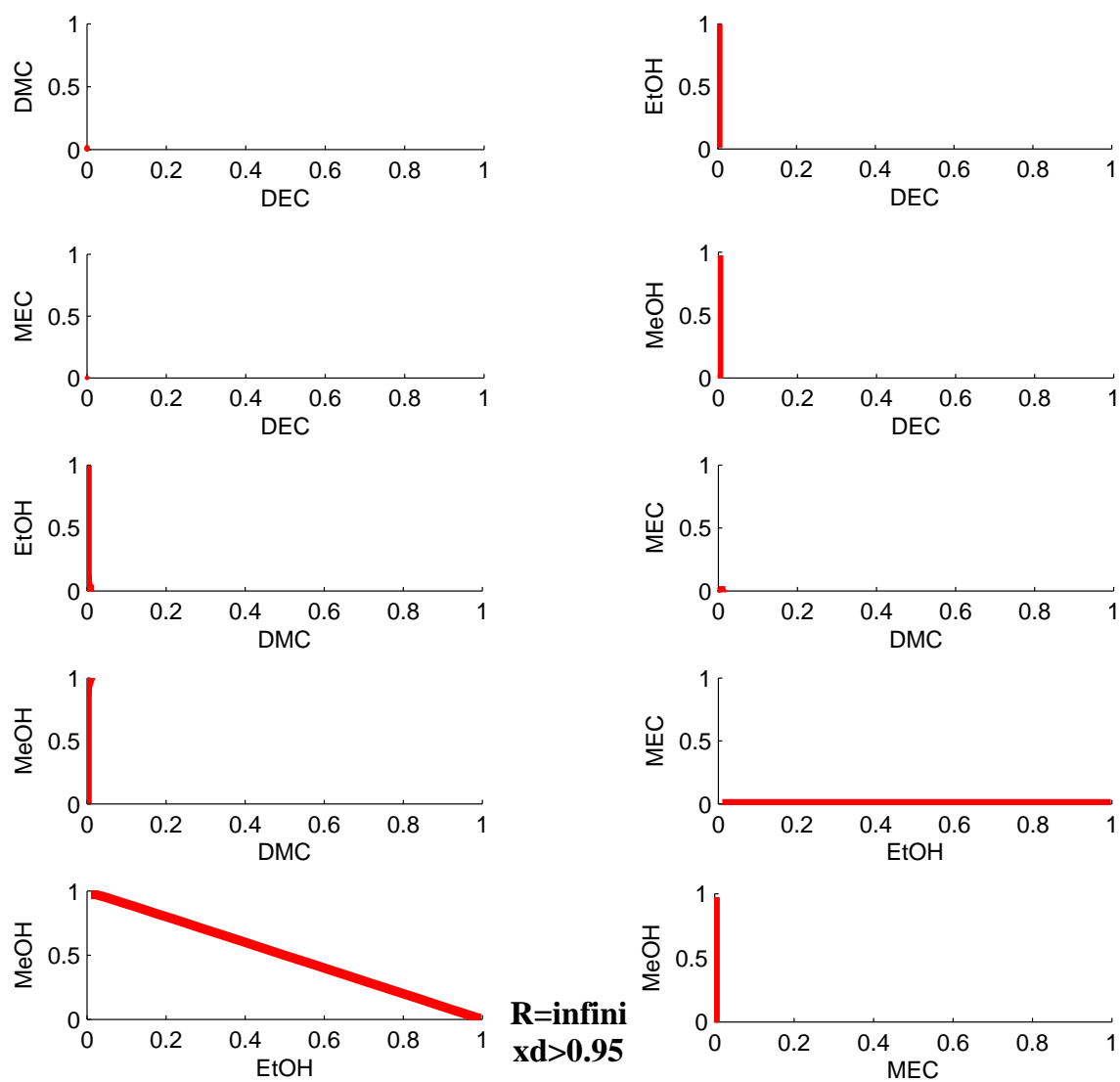


FIG. 4.20 – Les courbes de résidu non réactif $x(0) \geq 0.95$ dans les dix plans de référence

Malheureusement, la pureté désirée de MeOH ne peut pas être atteinte à partir de la partie centrale de l'espace où la composition en charge de DMC-EtOH est prévue. Par contre la région faisable peut s'agrandir en utilisant un solvant, qui relie la région infaisable aux profils faisables, comme c'était dans le cas des sections réactives.

Comme le système étudié comporte déjà cinq constituants il est raisonnable d'utiliser un des constituants comme l'entraîneur, plutôt que d'augmenter le nombre de constituants dans le système. L'application d'un solvant lourd peut permettre de produire un point de selle du système ([32], [17], [27]). L'application d'EtOH peut être un bon candidat, comme il l'était dans les cas des sections réactives. L'application de MEC est impossible, car il est formé dans la colonne grâce à la réaction, il est un composant instable, et un point de selle du système. Du point de vue de la production de MeOH, le DEC peut être aussi un bon candidat, mais le DEC est l'autre produit désiré, il est formé par la réaction. Par conséquent l'utilisation du DEC comme un solvant n'est pas raisonnable.

Les Figures 4.22 et 4.23 représentent les profils extractifs non réactifs à reflux total et avec des taux d'alimentations différents. Les profils extractifs sont calculés avec les équations de [32] à partir de vingt points initiaux arbitrairement choisis (voir dans le Tableau 4.1) et avec $x_d > 0.95$. On s'attend que le noeud stable des profils extractifs s'approche du côté EtOH-MeOH, donc de la courbe de résidu dérivé de la région cible, avec l'augmentation du débit de l'alimentation d'EtOH, comme c'était dans la colonne réactive.

Sur les figures 4.20-4.29 la ligne rouge gras représente les courbes de résidus dérivées de la région cible, et les autres sont les profils extractifs. Selon les figures représentées dans l'espace transformé on peut constater que le noeud stable se dirige de l'azéotrope de DMC-MeOH vers le sommet d'EtOH avec une augmentation du taux d'alimentation, et à partir de $F_d/V \approx 5$, le noeud stable se situe au sommet EtOH. Le tableau 4.2 contient les noeuds stables des profils extractifs avec des taux d'alimentation différents et on peut noter qu'à $F_d/V = 5$, le noeud stable est l'EtOH pur. Par conséquent, tous les profils extractifs à $F_d/V = 5$ se dirigent de la charge potentielle vers le noeud stable des profils extractifs (dénnotés par des courbes rouges) et ainsi croisent la courbe candidate, c.-à-d. le profil d'enrichissement ou d'épuisement extractif. Ainsi, avec un taux d'alimentation plus grand que 5 ($F/V \geq 5$), la pureté désirée peut être atteinte à reflux total.

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

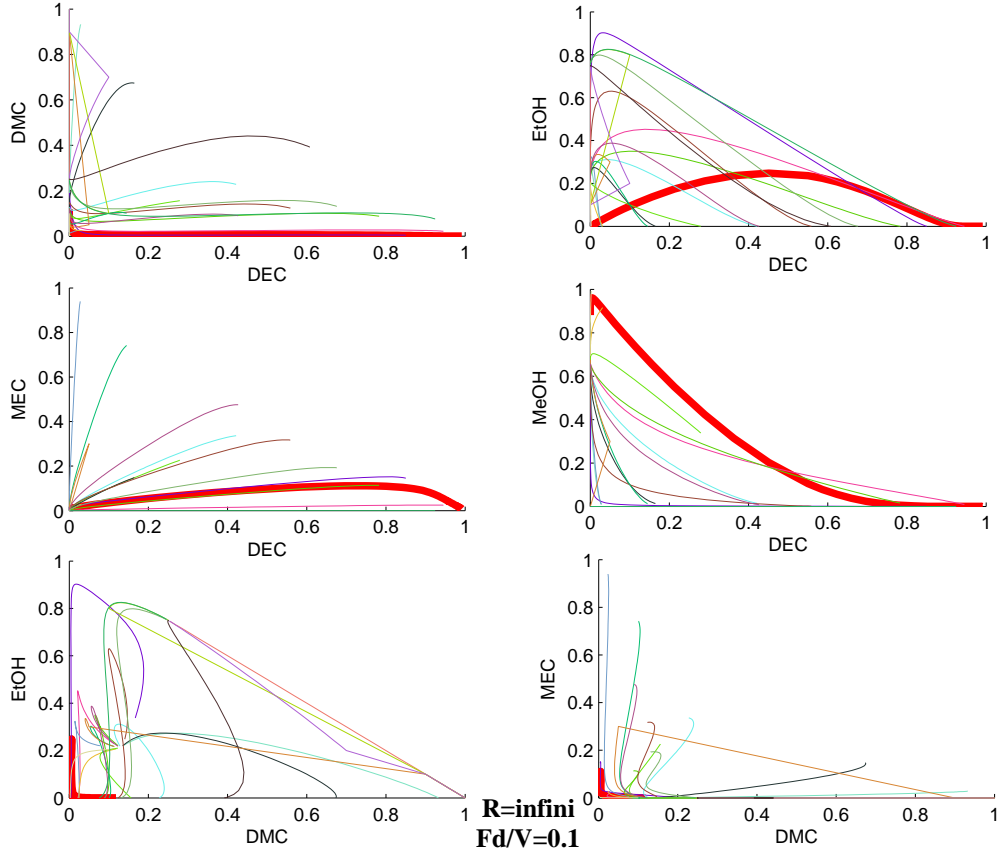


FIG. 4.21 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

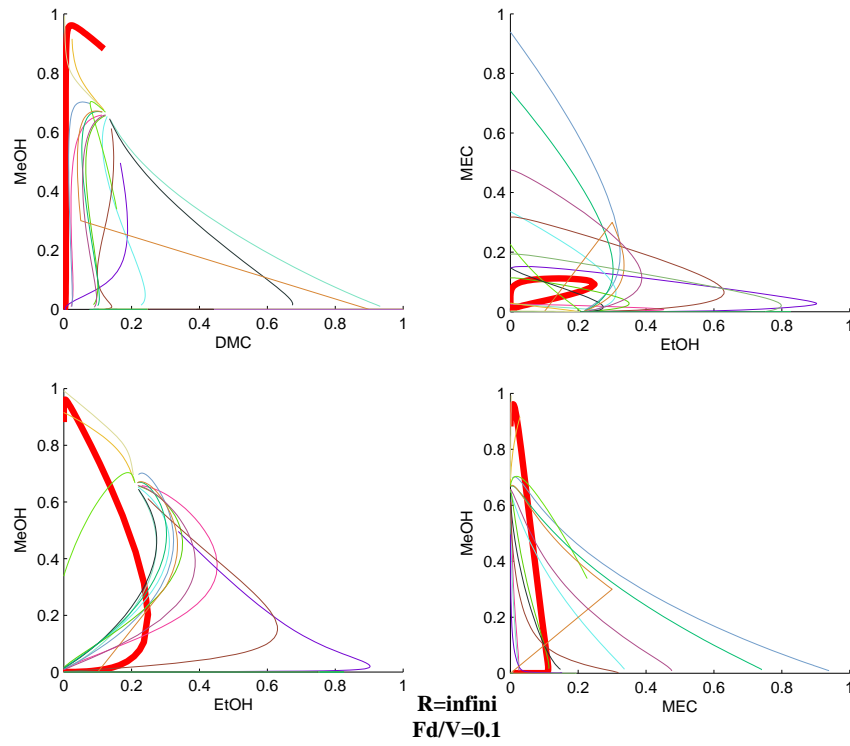


FIG. 4.22 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence

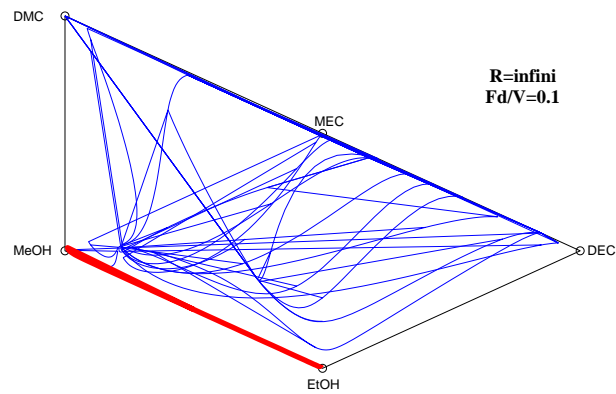


FIG. 4.23 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans l'espace transformé

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

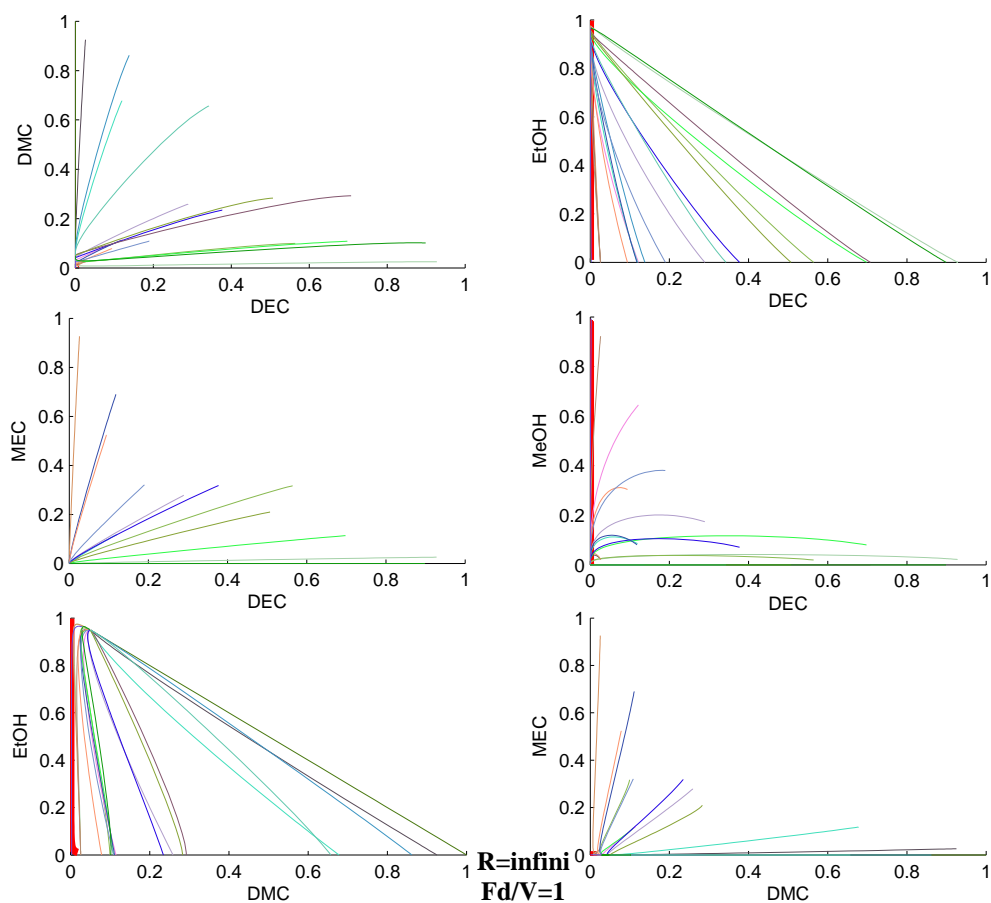


FIG. 4.24 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

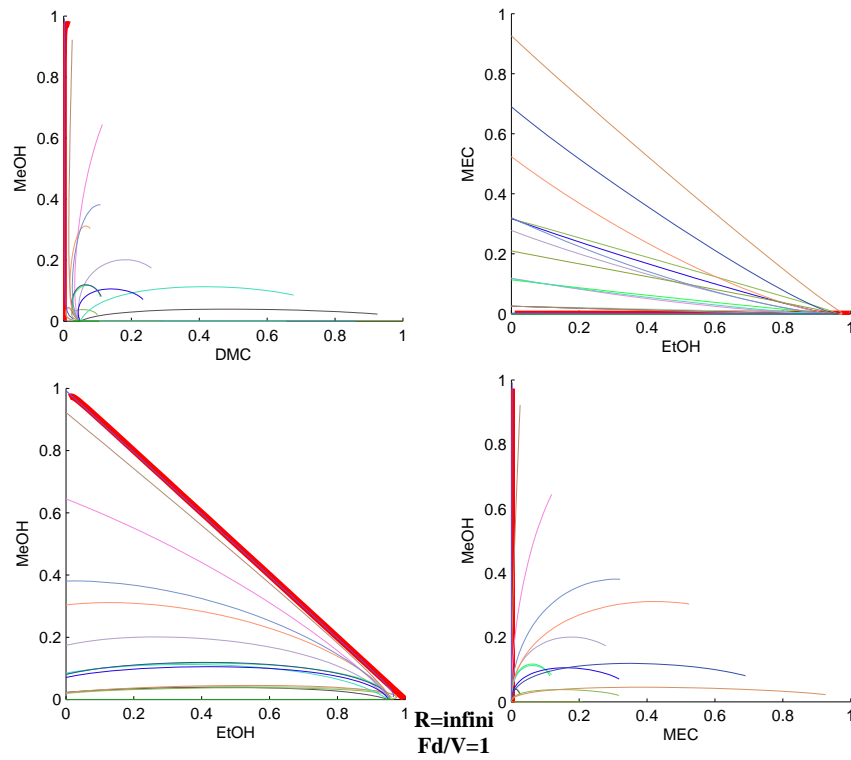


FIG. 4.25 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence

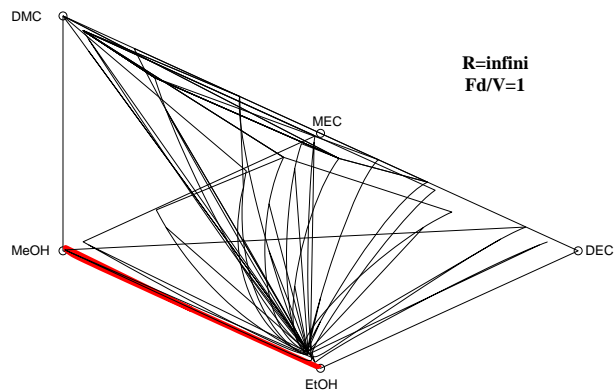


FIG. 4.26 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans l'espace transformé

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

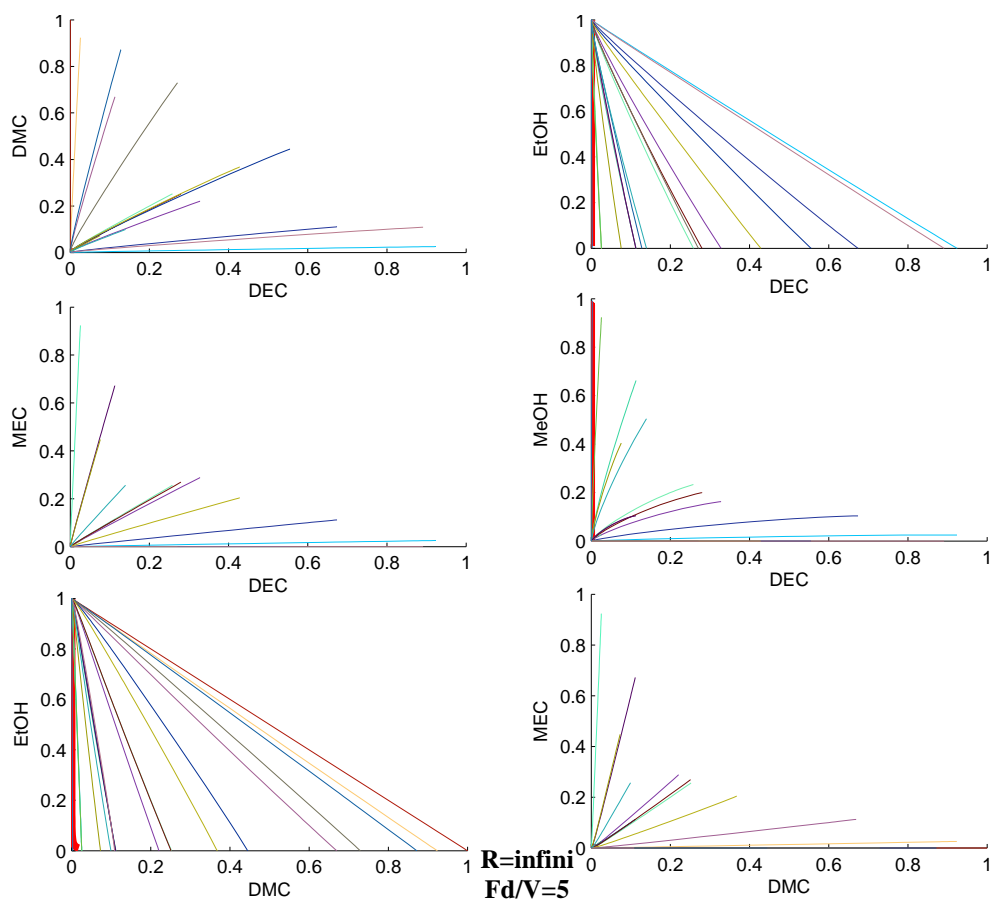


FIG. 4.27 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

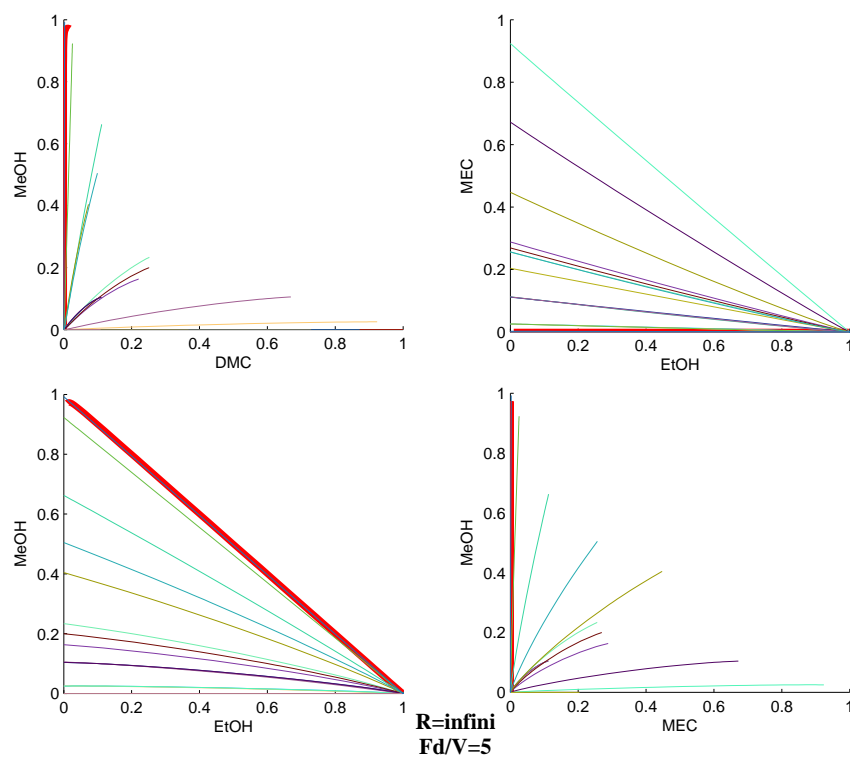


FIG. 4.28 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence

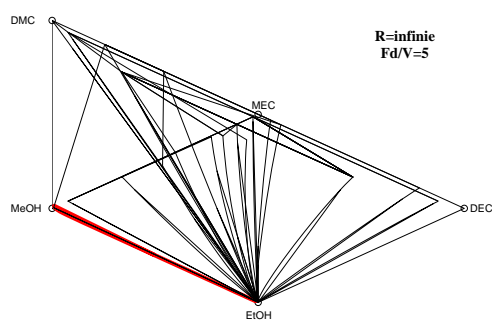


FIG. 4.29 – Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans l'espace transformé

TAB. 4.1 – Les points initiaux des profils extractifs

N°	x(DEC)	x(DMC)	x(EtOH)	x(MEC)	x(MeOH)
1	0.9	0.025	0.025	0.025	0.025
2	0.025	0.9	0.025	0.025	0.025
3	0.025	0.025	0.9	0.025	0.025
4	0.025	0.025	0.025	0.9	0.025
5	0.025	0.025	0.025	0.025	0.9
6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6
8	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1
9	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1
10	0.1	0.1	0.6	0.1	0.1
11	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1
12	0	0.9	0.1	0	0
13	0.05	0.05	0.3	0.3	0.3
14	0.1	0.1	0.8	0	0
15	0.1	0.7	0.2	0	0
16	0.12	0.12	0.7	0.06	0
17	0.1	0.3	0.6	0	0
18	0.08	0.06	0.38	0.15	0.33
19	0.8	0.1	0.1	0	0
20	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.99

TAB. 4.2 – Les noeuds stables des profils extractifs

F/V	Les noeuds stables
0	[0 ; 0.123 ; 0 ; 0 ; 0.877]
0.1	[0 ; 0.12 ; 0.22 ; 0 ; 0.66]
1	[0 ; 0.046 ; 0.95 ; 0 ; 0.004]
5	[0 ; 0 ; 1 ; 0 ; 0]

4.2.2 L'analyse à reflux fini

Ce paragraphe est dédié à analyser les configurations entièrement non réactives au taux de reflux et rebouillage fini et à définir le domaine des paramètres de colonne avec lesquels la région faisable est valide et assez grande pour produire les produits souhaités avec une production raisonnable.

D'abord les courbes et les profils non réactifs sont présentés dans l'espace transformé, et si c'est nécessaire la représentation des plans est aussi employé.

Effet du taux de reflux et taux d'alimentation de la section d'enrichissement

Des profils d'enrichissement non réactifs avec des taux de reflux finis sont calculés avec les équations de [32]. Trois profils d'enrichissement dérivés de la région cible ($x_d > 0.95$) calculés avec des taux de reflux différents sont montrés sur le Figure 4.30. Aucun profil atteint le sommet d'EtOH. Comme la région faisable est très étroite dans ce cas là aussi, ainsi une section extractive est nécessaire pour la production du MeOH pur.

Des profils extractifs réactifs avec des taux de reflux finis et des taux d'alimentation différents sont calculés avec les équations de [32]. Plusieurs réseaux des profils extractif ont été calculés et envisagés avec des paramètres différents, et quelques un sont montrés sur les Figures 4.33 et 4.34, tel que le cas ($R=10$, $F_d/V = 5$) et le cas ($R=100$, $F_d/V = 5$).

Quelque soit le taux de reflux, le profil se dirige toujours vers le coté MeOH-EtOH, mais à un taux de reflux inférieure à 100 aucun profil d'enrichissement non réactif n'atteint le sommet MeOH. Les noeuds stables des profils d'extractive se dirigent vers ce coté, et à un taux d'alimentation plus grand que 5 ($F_d/V > 5$), ils atteignent le sommet MeOH comme ils sont montrés dans l'espace transformé sur les Figures 4.33-4.34. Par conséquent les profils extractifs ne croisent pas le profil d'enrichissement dérivé de la région cible, ainsi la production de MeOH n'est pas faisable à reflux fini (à $R < 100$).

Effet du taux de rebouillage et taux d'alimentation de la section d'épuisement

Des profils d'épuisement réactifs avec des taux de rebouillage finis sont calculés avec les équations de Varga et al [63]. Trois profils d'épuisement calculés à partir d'un point de la région cible ($x_w > 0.95$) avec des taux de rebouillage différents sont montrés sur les Figures 4.35 et 4.37. Pendant que le taux de rebouillage diminue, les profils deviennent plus courts. On peut aussi constaté que la région faisable est plutôt étroite.

L'application d'une section extractive en utilisant l'EtOH comme entraîneur peut

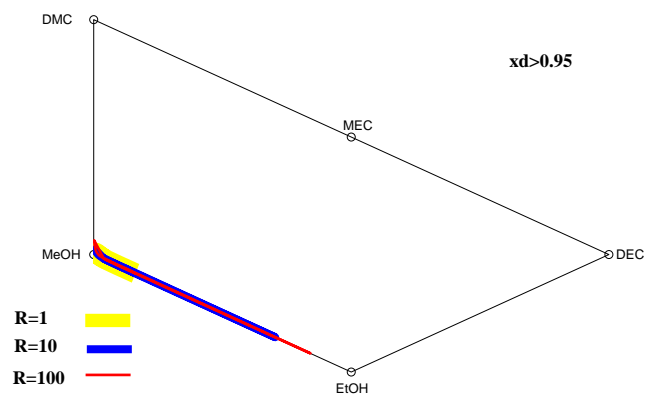


FIG. 4.30 – Profils d'enrichissement aux des taux de reflux fini dans l'espace transformé

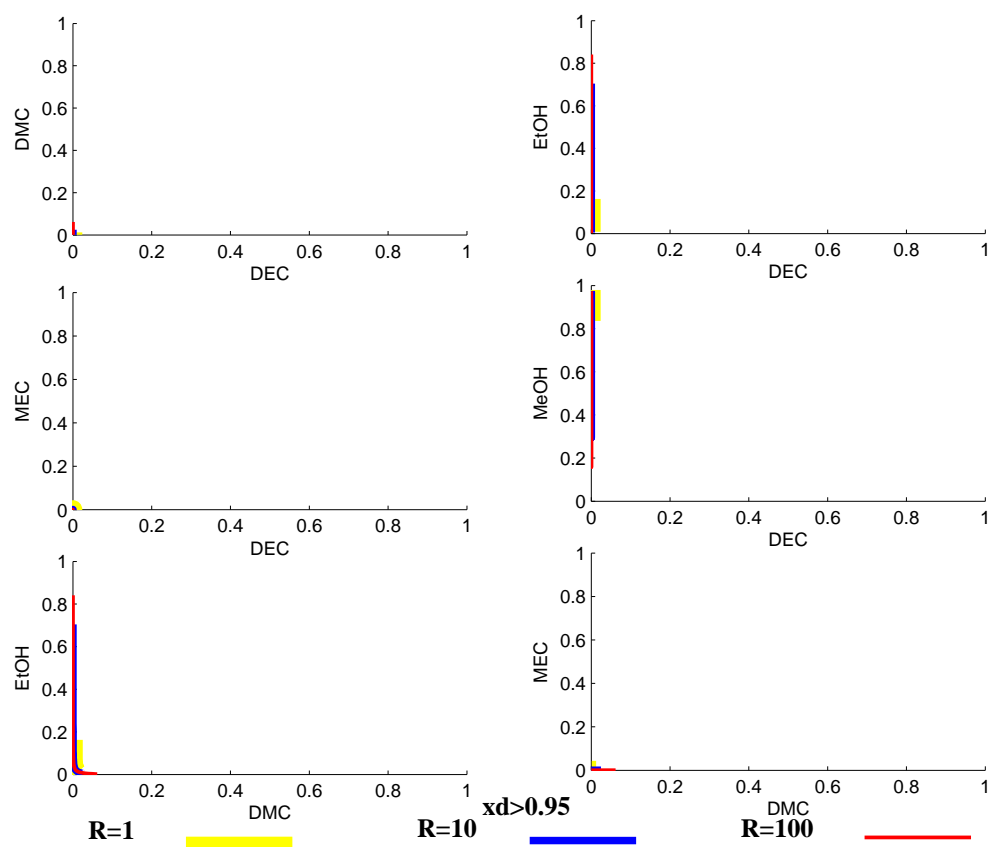


FIG. 4.31 – Profils d'enrichissement avec des taux de reflux fini dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

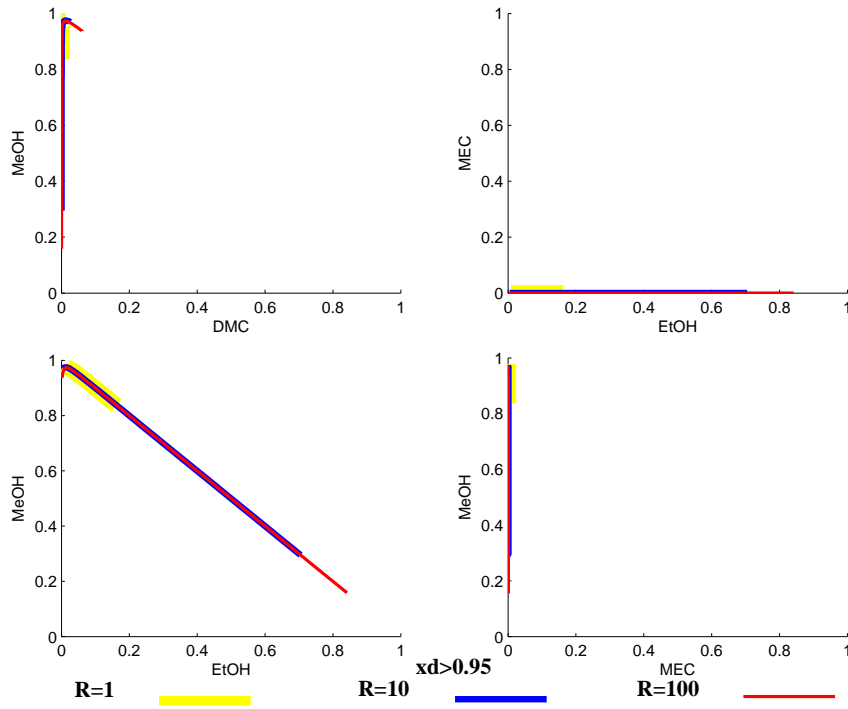


FIG. 4.32 – Profils d'enrichissement avec des taux de reflux fini dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence

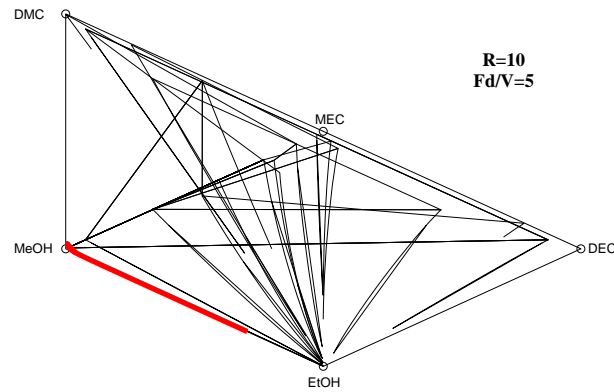


FIG. 4.33 – Profils extractifs à $R=10$ et à $F_d/V = 5$ dans l'espace transformé

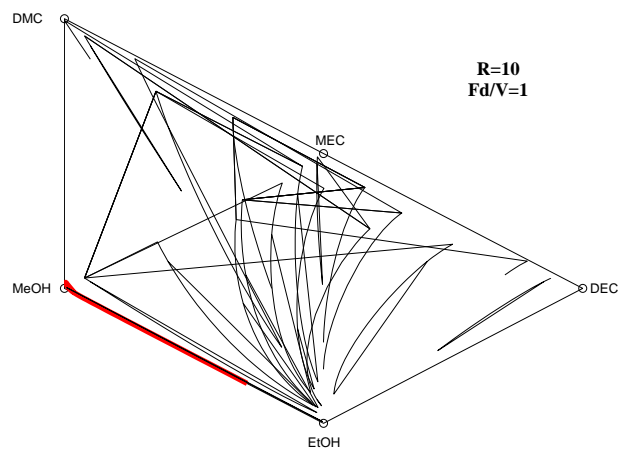


FIG. 4.34 – Profils extractifs à $R=10$ et à $F_d/V = 1$ dans l'espace transformé

prolonger la région faisable, comme c'était dans le cas de la colonne réactive. Des profils extractifs non réactifs avec des taux de rebouillage finis et avec taux d'alimentation différents sont calculés avec les équations de Varga et al. [63]. Plusieurs réseaux de profils extractifs ont été calculés et envisagés avec différents paramètres, mais seul quelques uns sont montrés sur les Figures 4.38-4.46 tels que les cas de $S=10$, et $F_w/L = 0.01$, $F_w/L = 0.1$, $F_w/L = 1$ et de $S=30$, et $F_w/L = 0.01$, $F_w/L = 0.1$. (Notons que le profil d'épuisement dérivé de la région cible est montré par la courbe rouge sur les figures.)

Avec un taux de rebouillage $S=30$ et avec un taux d'alimentation $F_w/L = 0.01$ la plupart des profils extractifs croisent le profil d'épuisement dérivé de la région cible au point représentant le noeud instable des profils extractifs. Les profils extractifs partent de ce noeud instable (UN) dans des directions différentes comme il est montré par les flèches bleues sur le Figure 4.47 représentées dans l'espace transformé. La configuration serait faisable, si les profils extractifs reliaient la région cible et la charge. Dans notre cas il faudrait que les profils extractifs se dirigent vers ce noeud instable (point bleu sur la Figure 4.47), où les profils extractifs croisent le profil d'enrichissement. Par contre dans notre cas c'est inverse, donc aucun profil ne se dirige vers le point d'intersection.

Par conséquent, à cause de la direction des profils, la configuration avec la combinaison de la section d'épuisement et de la section extractive n'est pas faisable.

Dans les autres cas l'intersection n'existe pas.

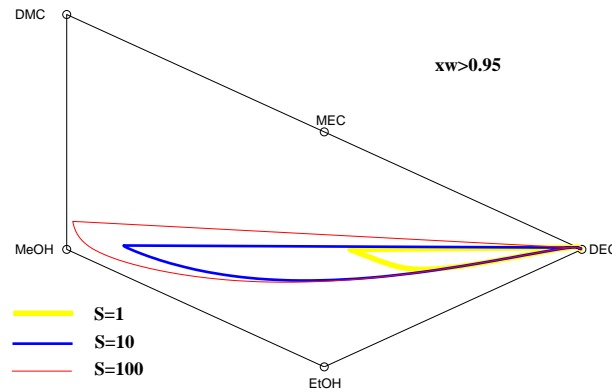


FIG. 4.35 – Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans l'espace transformé

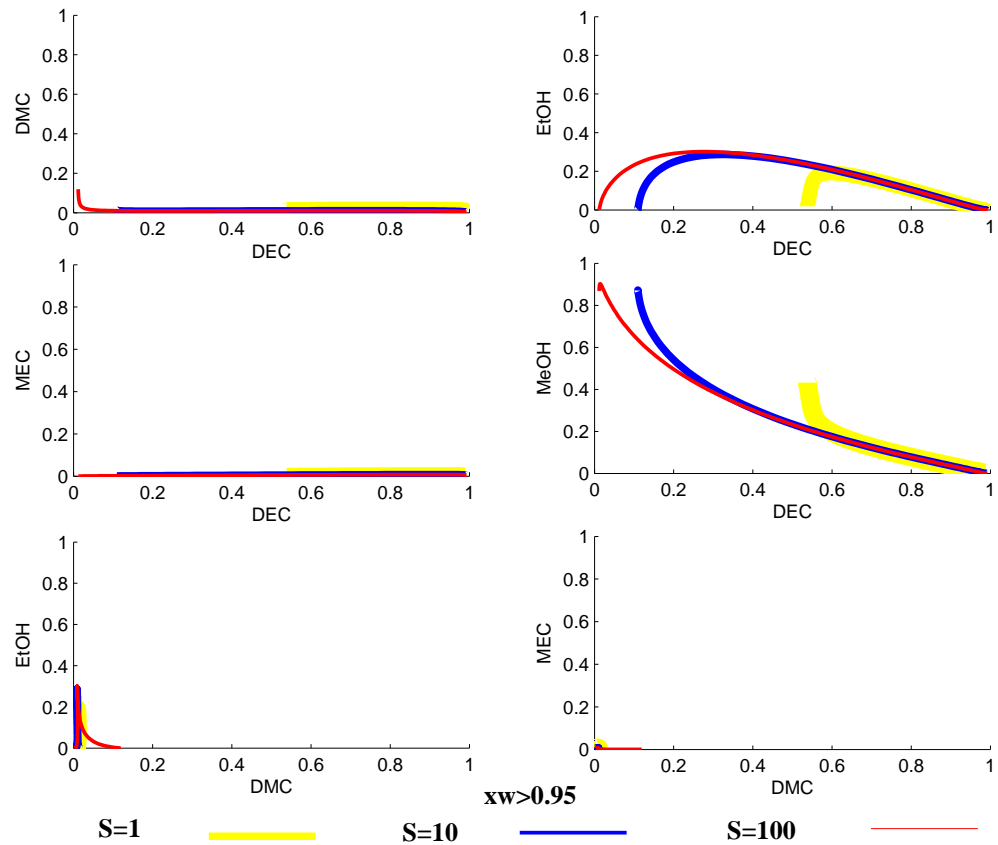


FIG. 4.36 – Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

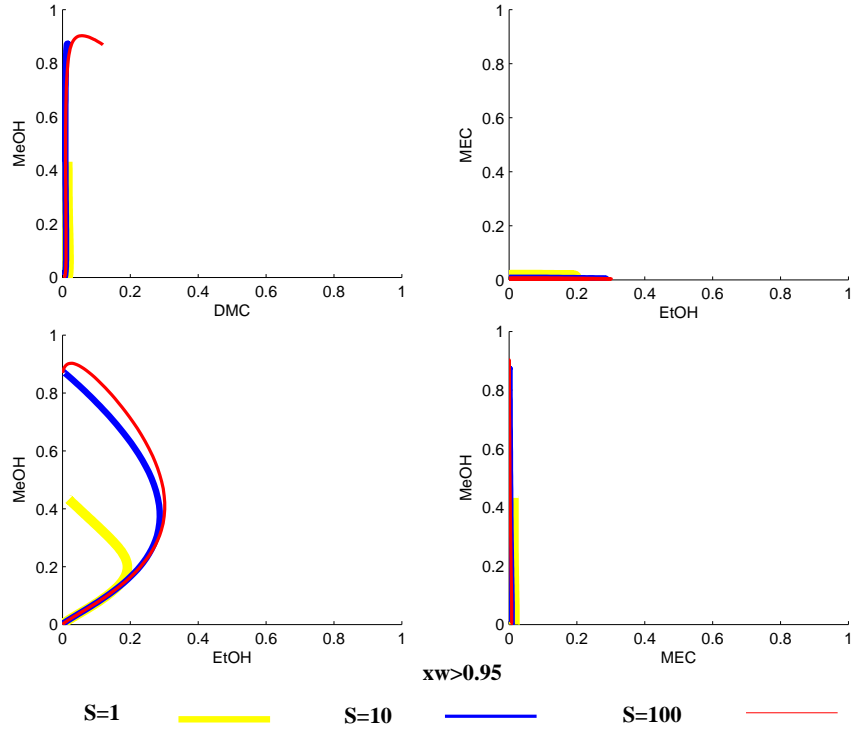


FIG. 4.37 – Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence

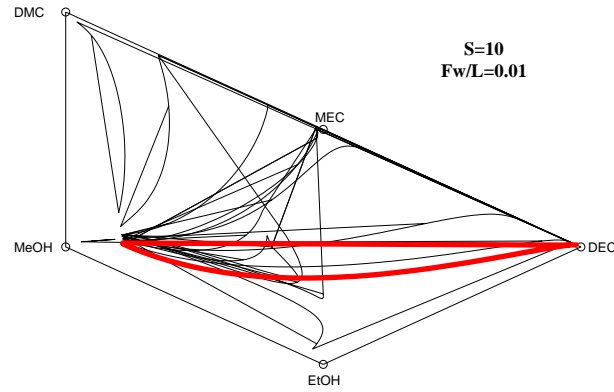


FIG. 4.38 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à S=10 et à $F_w/L = 0.01$ représenté dans l'espace transformé

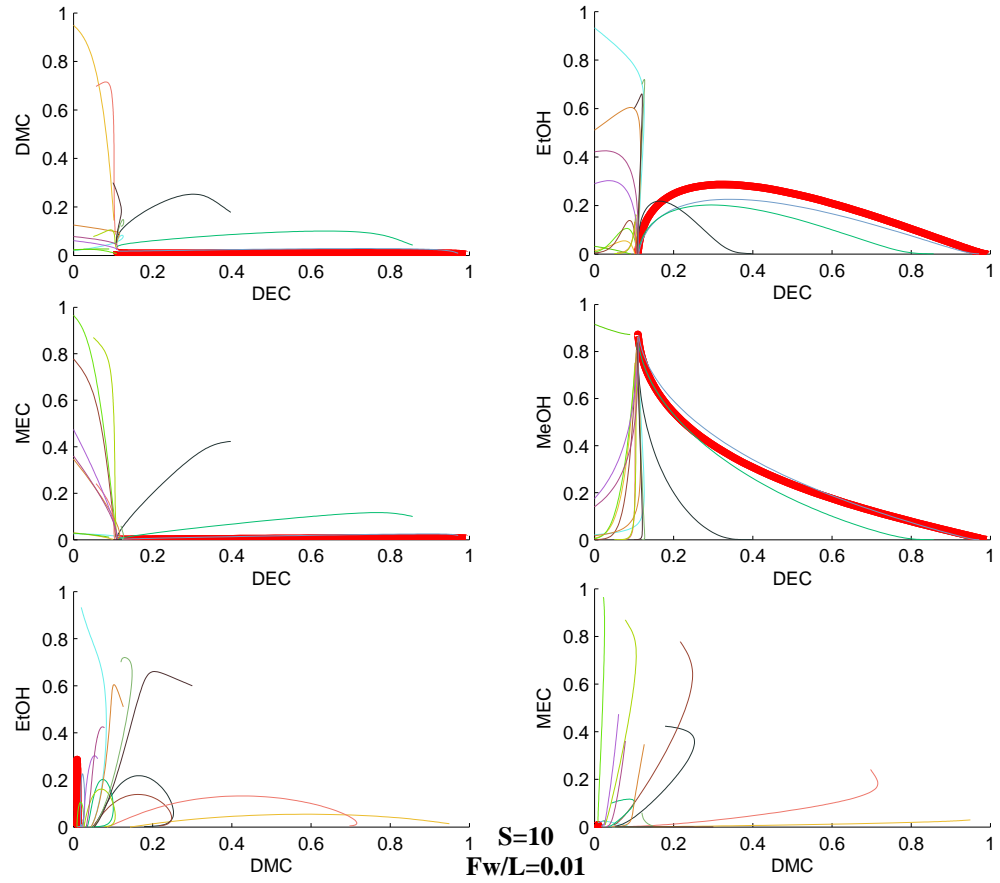


FIG. 4.39 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

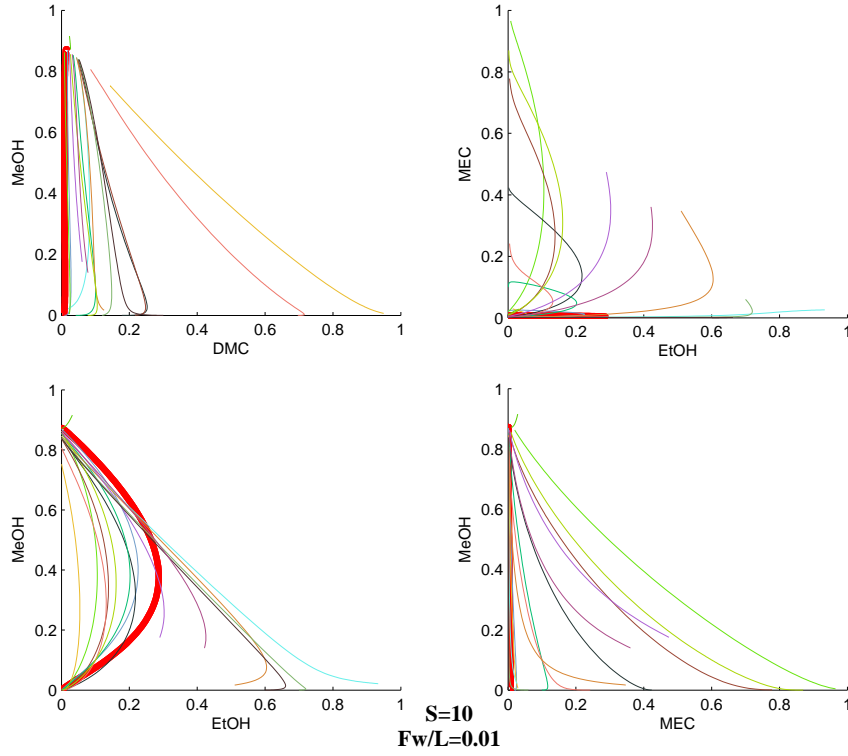


FIG. 4.40 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence

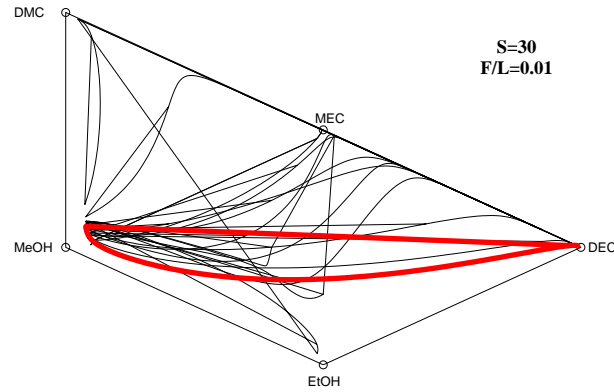


FIG. 4.41 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ représenté dans l'espace transformé

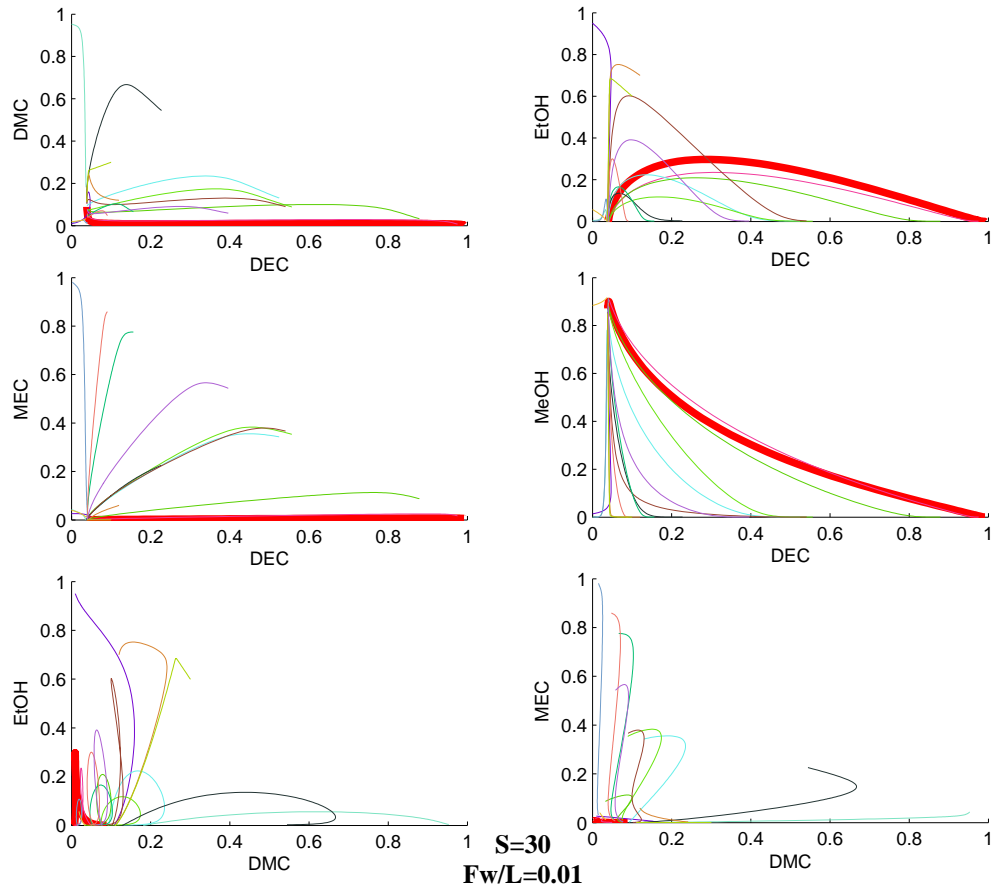


FIG. 4.42 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence

4.2. CONFIGURATION NON REACTIVE

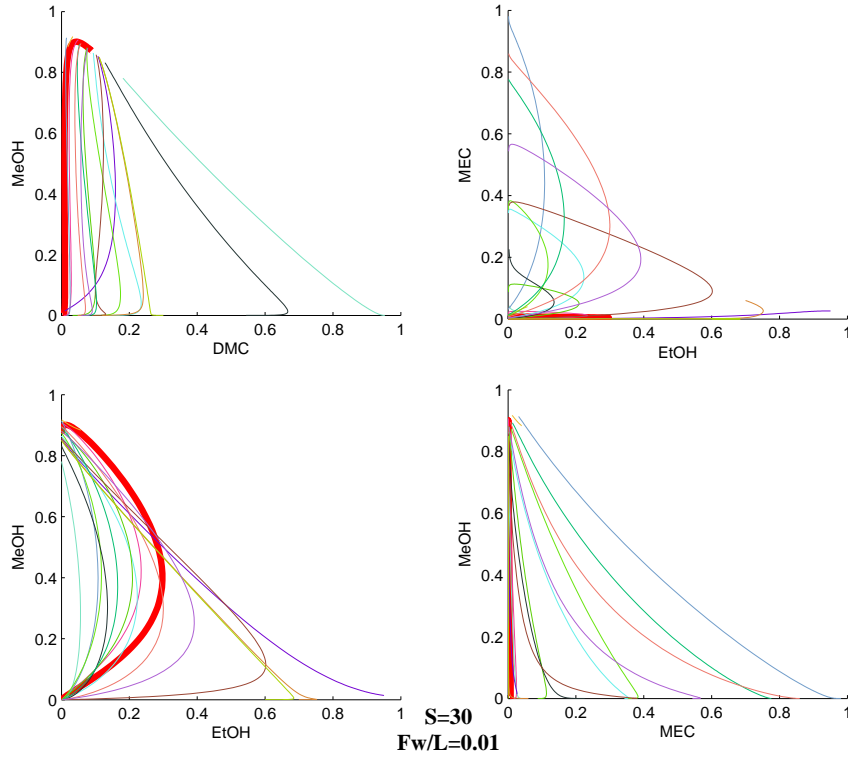


FIG. 4.43 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence

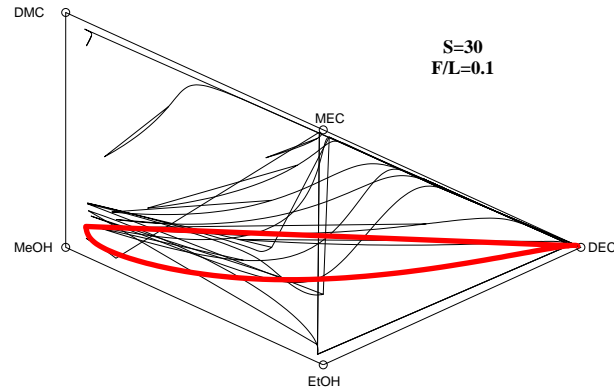


FIG. 4.44 – Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.1$ représenté dans l'espace transformé

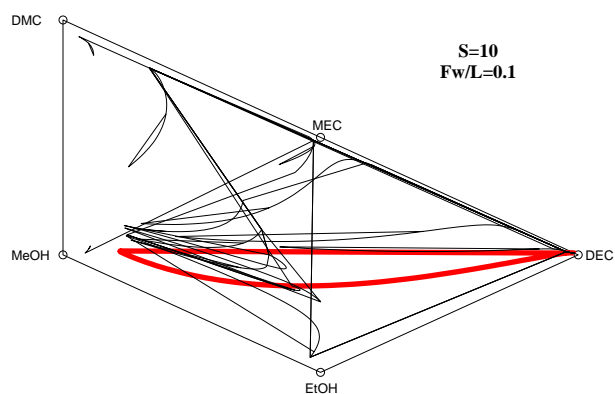


FIG. 4.45 – Profils extractif non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.1$ représenté dans l'espace transformé

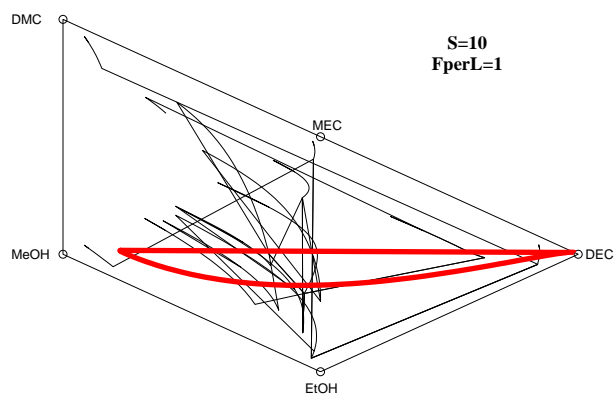


FIG. 4.46 – Profils extractifs non réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 1$ représenté dans l'espace transformé

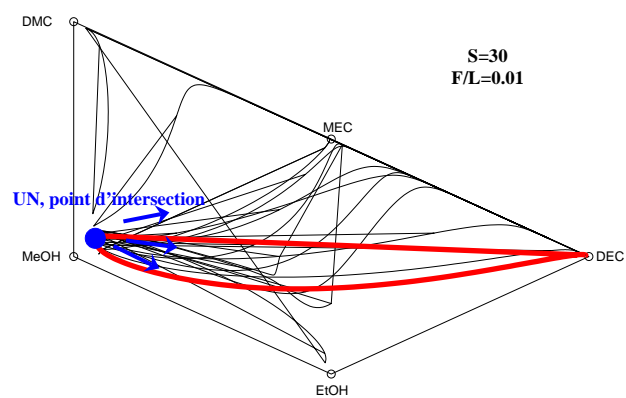


FIG. 4.47 – Direction des profils extractifs non réactifs dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$

4.3 Analyse de l'effet du taux de production

Dans une colonne avec un bac intermédiaire le taux de production, λ est un paramètre opératoire (Section 4.1.2). En changeant sa valeur la composition du bac peut évoluer dans des directions différentes. Dans cette section l'effet de la variation du taux de production est envisagé dans les cas réactifs.

Les valeurs extrêmes du taux de production correspondent à une colonne d'enrichissement quand sa valeur est égale à un ($\lambda = 1$) et à une colonne d'épuisement quand sa valeur est égale à zéro ($\lambda = 0$).

La composition du bac se déplace dans la direction opposée des compositions du produit net [3]. Ces évolutions dans le cas d'une colonne d'enrichissement et d'épuisement sont montrées sur la Figure 4.48. La direction finale du chemin du bouilleur d'une colonne avec un bac intermédiaire est la somme de ces vecteurs. L'alimentation continue d'EtOH changera la direction du chemin du bouilleur dans le sens de composition d'alimentation, ainsi dans le sens d'EtOH pur dans notre cas. La direction finale du chemin du bouilleur est la somme de ces trois vecteurs, comme la Figure 4.49 montre.

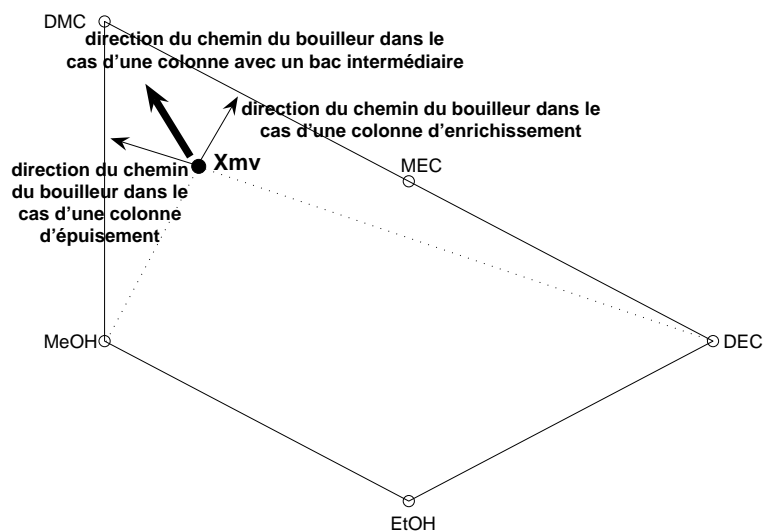


FIG. 4.48 – Les directions du chemin du bouilleur

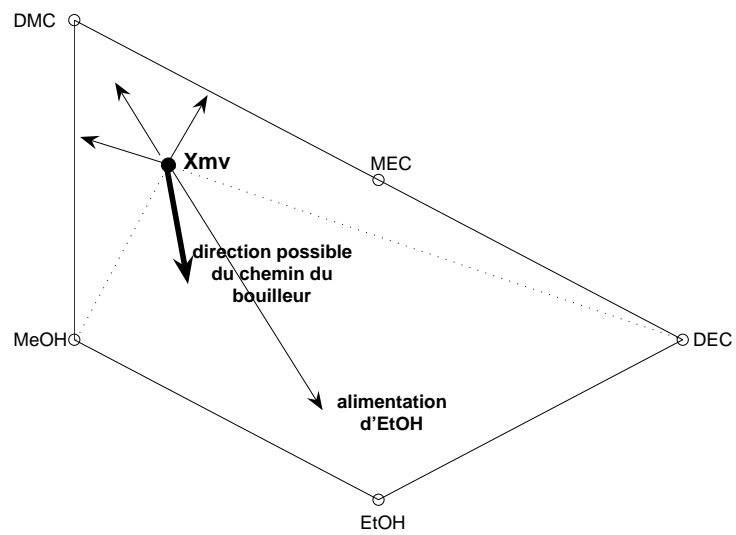


FIG. 4.49 – La direction du chemin du bouilleur dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire en utilisant entraîneur

4.3.1 Est-il possible d'épuiser le bac intermédiaire ?

Trois effets différents influent sur la direction du chemin du bouilleur : le débit du distillat (D), du résidu (W), et les débits d'alimentation (F_d et F_w), qui correspondent aux trois vecteurs. On peut épuiser le bac intermédiaire si la région entière de composition est faisable ou si la composition du bac est identique à tout moment. Dans cette section le deuxième cas est étudié.

Afin de garder constante la concentration du bac, les valeurs de D, W, F_d et F_w devraient être tel que la somme de ces trois vecteurs est égale à zéro. Par conséquent l'équation (4.1) de matrice, qui décrit le déplacement du bac, doit être nulle.

$$\frac{d\tilde{x}_{MV,i}}{d\tau} = D(\tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{D,i}) + W(\tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{W,i}) - F_d(\tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{df,i}) - F_w(\tilde{x}_{MV,i} - \tilde{x}_{wf,i}) \quad (4.1)$$

Dans le cas de la transestérification du DMC, l'alimentation est l'EtOH pur ($\tilde{x}_f = \tilde{x}_{df} = \tilde{x}_{wf}$) dans les deux parties de la colonne, et ainsi les deux dernières termes peuvent être exprimés sous une forme plus courte. De plus, dans notre cas il y a cinq composants et deux réactions consécutives limitées par un équilibre chimique, c-à-d deux composants de référence. Comme mathématiquement ces deux réactions portent une contrainte dans le système d'équation du modèle de distillation réactive discontinue, il n'y a que trois équations (les équations (4.2)-(4.4)). Dans notre cas, les deux composants de références sont l'EtOH et le MEC, dont les équations de différentielles ne s'écrivent donc pas.

$$\frac{d\tilde{x}_{MV,DEC}}{d\tau} = D(\tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{D,DEC}) + W(\tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{W,DEC}) - (F_d + F_w)(\tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{f,DEC}) \quad (4.2)$$

$$\frac{d\tilde{x}_{MV,DMC}}{d\tau} = D(\tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{D,DMC}) + W(\tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{W,DMC}) - (F_d + F_w)(\tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{f,DMC}) \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{x}_{MV,MeOH}}{d\tau} = & D(\tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{D,MeOH}) + W(\tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{W,MeOH}) - \\ & - (F_d + F_w)(\tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{f,MeOH}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

La pureté des produits (X_D et X_W) est spécifiée et la composition du bac et de l'alimentation (X_{MV} et X_f) est limité par le procédé. Par conséquent, les trois inconnus suivants F ($F = F_d + F_w$), D et W sont dans ces trois équations. En résolvant ce système d'équations, les résultats exprimés par les équations (4.5)-(4.7) ont été trouvés.

$$W = W \quad (4.5)$$

$$D = W \frac{w_5(f_1 - f_2) - f_5(w_1 + w_2)}{d_5(f_2 - f_1) + f_5(d_1 - d_2)} \quad (4.6)$$

$$F = W \frac{d_5(w_2 - w_1) - w_5(d_2 + d_1)}{d_5(f_2 - f_1) - f_5(d_2 + d_1)} \quad (4.7)$$

où $d_1 = \tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{D,DMC}$, $w_1 = \tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{W,DMC}$ et $f_1 = \tilde{x}_{MV,DMC} - \tilde{x}_{f,DMC}$; $d_1 = \tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{D,DEC}$, $w_1 = \tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{W,DEC}$ et $f_1 = \tilde{x}_{MV,DEC} - \tilde{x}_{f,DEC}$; $d_1 = \tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{D,MeOH}$, $w_1 = \tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{W,MeOH}$ et $f_1 = \tilde{x}_{MV,MeOH} - \tilde{x}_{f,MeOH}$.

N'importe lequel de D, W ou F doit être fixé, et les autres peuvent être calculés. Pendant l'étude de faisabilité, la valeur ou l'intervalle faisable de S, de R, de F_d/V et de F_w/L est étudié. Par conséquent les valeurs doivent être trouvées, qui satisfont les équations (4.5)-(4.7) et la faisabilité du procédé en même temps. Pendant l'étude de faisabilité un débit de vapeur constant est supposé au sein de chaque section la colonne.

Dans la partie supérieure, le débit du distillat peut être exprimé par $D = V_d - L_d$ en raison de la définition du taux de reflux défini par $R = L_d/D$. Ainsi le débit du liquide peut être exprimé par l'équation (4.8), le débit de la vapeur est exprimé par l'équation (4.9) et le débit du distillat est exprimé par l'équation 4.10 et ainsi le débit de vapeur d'une colonne avec un bac intermédiaire peut être exprimé par l'équation (4.11).

$$L_d = RV_d - RL_d \quad (4.8)$$

$$V_d = \frac{V_d}{L_d}(1 + R) \quad (4.9)$$

$$D = \frac{L_d}{R} \quad (4.10)$$

$$V_d = D(1 + R) \quad (4.11)$$

La valeur de débit d'alimentation peut être calculée en utilisant la valeur (ou l'intervalle) du taux d'alimentation ($\frac{F_d}{V_d}$) calculé au cours de l'analyse de faisabilité :

$$F_d = V_d \cdot \frac{F_d}{V_d} \quad (4.12)$$

Dans la partie inférieure, le débit de vapeur peut être exprimé par $V_w = SW$ en raison de la définition du taux de rebouillage défini par $S = V_w/W$. La valeur

du débit d'alimentation peut être calculé en utilisant la valeur (ou l'intervalle) du taux d'alimentation ($\frac{F_w}{L_w}$) calculé au cours de l'analyse de faisabilité :

$$F_w = \frac{F_w}{L_w} \cdot \frac{F - F_d}{SW + W - F - F_d} \quad (4.13)$$

C'est parce que dans la partie inférieure L_w peut être exprimé par l'équation 4.14.

$$L_w = V_w + W - F_w = SW + W - F - F_d \quad (4.14)$$

Par conséquent les valeurs des paramètres opératoires les plus importants ont été trouvées.

Est-il possible d'épuiser le bac intermédiaire dans le cas de transestérification du DMC dans une colonne avec un bac intermédiaire ?

Dans le cas de la production simultanée du DEC et du MeOH, x_d et x_w sont spécifiées et la composition du bac et de l'alimentation (X_{MV} et X_f) est limitée par le procédé :

$$x_w(DEC, DMC, EtOH, MEC, MeOH) = [0.970000; 0.007500; 0.007500; 0.007500; 0.007500]$$

$$x_D(DEC, DMC, EtOH, MEC, MeOH) = [0.000149; 0.01; 0.039180; 0.000804; 0.950000]$$

$$x_{MV}(DEC, DMC, EtOH, MEC, MeOH) = [0.000312; 0.901000; 0.011300; 0.050200; 0.047100]$$

$$x_f(DEC, DMC, EtOH, MEC, MeOH) = [0; 0; 1; 0; 0]$$

En remplaçant ces valeurs dans les équations (4.5)-(4.7) les résultats suivants ont été trouvés, avec lequel on peut épuiser le bac intermédiaire avec une colonne du bac intermédiaire :

- W=1 mol/s
- F=2.01 mol/s
- D=-0.061 mol/s

Comme l'une des valeurs de débits est négative, il n'y a pas de résultats qui satisfait les conditions données et avec lequel on pourrait épuiser le bac intermédiaire.

4.4 Validation par simulation rigoureuse

Les résultats de l'étude de faisabilité sont validés par des simulations rigoureuses effectuées en utilisant ProSimBatch, qui est un simulateur dynamique pour la distillation discontinue et des procédés réactifs. Ce logiciel travaille en intégrant numériquement des équations différentielles et ainsi il peut également calculer la phase de mise en régime du procédé.

Avec ce simulateur on peut effectuer la simulation des procédés de la distillation réactive discontinue dans une colonne d'enrichissement, dans une colonne d'épuisement, ou dans une colonne avec un bac intermédiaire.

Dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire, un soutirage additionnel doit être défini en pied de la colonne pour la production de DEC. Le bac intermédiaire est défini comme un plateau avec une rétention très grande ; son débit liquide sortant et la chaleur échangée doivent être spécifiés (voir la Figure 4.1).

La réaction instantanément équilibrée ne peut pas être spécifiée pendant les simulations. Au lieu de cela, quatre réactions cinétiquement contrôlées sont spécifiées. Les coefficients des réactions sont fixés grands et de telle manière que leurs rapports soient égaux aux constantes d'équilibre des réactions équilibrées afin de réaliser des réactions très rapides.

$$K_1 = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = 2.33 \quad (4.15)$$

$$K_2 = \frac{k_{+2}}{k_{-2}} = 0.26 \quad (4.16)$$

4.4.1 Estimation de nombre des étages théoriques

Pour la simulation, le nombre d'étages doit également être spécifié. Afin d'obtenir des estimations initiales du nombre des étages nécessaires, des calculs préliminaires sont exécutés. Les calculs préliminaires de nombre d'étages théoriques sont effectués par un calcul simple étage par étage. Dans cette méthode, le point initial du calcul est la composition du produit désiré dans la partie au dessous et dessus du bac intermédiaire de la colonne. La composition du produit pied est $x_w(\text{DEC};\text{DMC};\text{EtOH};\text{MEC};\text{MeOH}) = [0 : 97 ; 0 : 0075 ; 0 : 0075 ; 0 : 0075 ; 0 : 0075]$ et celle du distillat est $x_D(\text{DEC};\text{DMC};\text{EtOH};\text{MEC};\text{MeOH}) = [0 : 000149 ; 0 : 01 ; 0 : 03918 ; 0 : 0008042 ; 0 : 9500009]$.

Plusieurs calculs ont été effectués. Dans chaque simulation il faut fixer le nombre d'étages dans toutes les sections et les compositions des étages tout le long de la colonne sont envisagées. Les profils des compositions sont montrés sur la Figure 4.50.

Les profils violets et verts sont les profils dans la section d'épuisement et dans la section extractive d'épuisement, les profils rouges et bleus sont ceux dans la section d'enrichissement et dans la section extractive d'enrichissement.

Une configuration avec le nombre d'étages théoriques donné dit faisable si les profils de chaque section se croisent et ainsi on peut soutirer les produits désirés. Dans le Tableau 4.3, le nombre d'étages possible de chaque section est présenté selon les calculs effectués.

TAB. 4.3 – Nombre des étages théoriques

Section	nombre des étages theoriques
Section d'enrichissement	28-56
Section d'enrichissement extractif	6-16
Section d'épuisement	3-20
Section d'épuisement extractif	5-13

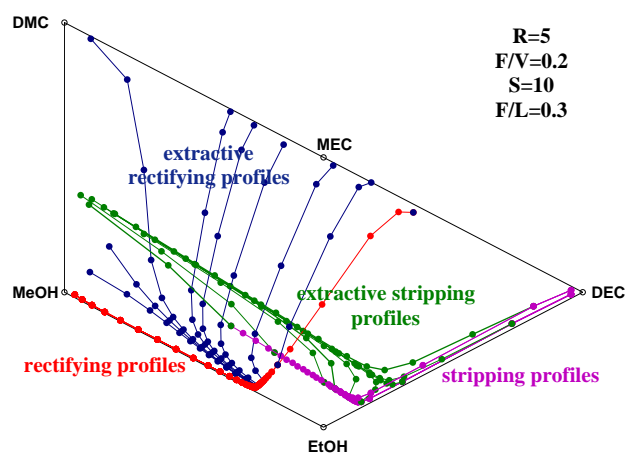


FIG. 4.50 – Estimation de nombre des étages théoriques

4.4.2 Validation des profils réactifs

Les paramètres appliqués dans les simulations sont rassemblés dans le Tableau 4.4. Dans chaque cas, les profils simulés sont comparés avec ceux calculés dans la phase de faisabilité.

Les profils simulés le long de la colonne sont représentés par des lignes épaisses

TAB. 4.4 – Les paramètres des simulations avec ProSimBatch

Simulation	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
R	infinie	infinie	5	infinie	5
S	infinie	infinie	infinie	10	10
F_d/V	0	0.3	0.2	0	0.2
F_w/L	0	0	0	0.3	0.3
Nrect	30	30	30	30	30
Nupper ext	16	16	16	16	16
Nstrip	10	10	10	10	10
Nlower ext	10	10	10	10	10
Qcond	4880 W	4880 W	4880 W	1035 W	1035 W
Qreboil	1020 W	1020 W	1020 W	5180 W	5180 W
Hold-up (tray)	0.35 mol	0.35 mol	0.35 mol	0.35 mol	0.35 mol
Hold-up (MV)	350 mol	350 mol	350 mol	350 mol	350 mol
Charge	4000 mol	4000 mol	4000 mol	4000 mol	4000 mol

dans les Figures 4.51-4.55. Quelques profils calculés pendant l'étude de faisabilité sont aussi représentés par des lignes minces et pointillées sur les figures afin de comparer les résultats de simulation et de l'étude de faisabilité. Des compositions du bac intermédiaire sont dénotées par des lettres de 'MV' (i.e.'middle vessel') sur les figures.

Deux simulations calculées avec un taux de reflux et de rebouillage infini, sans alimentation, et avec deux compositions du bac arbitrairement choisies sont montrées sur la Figure 4.51. Les lignes épaisses vertes et rouges continues représentent les sections au-dessous et au-dessus du bac intermédiaire. Trois courbes de résidu calculées pendant l'étude de faisabilité (dessinée par les lignes pointillées minces et rouges) sont également montrées dans la figure. Les profils réactifs simulés sont bien estimés par les courbes calculées.

Deux profils de composition simulés avec un taux de reflux et rebouillage infini, et au taux d'alimentation de 0.3 ($F_d/V = 0.3$) dans la section supérieure de la colonne, et avec deux compositions du bac arbitrairement choisies sont montrés dans la Figure 4.52. Les lignes vertes, bleues et rouges correspondent à la section

au-dessous du bac, et aux sections au-dessous et au-dessus de l'alimentation de la section supérieure de la colonne avec un bac intermédiaire. Les profils extractifs (bleues) approchent le noeud stable des profils extractifs, comme il est également montré par deux lignes bleues pointillées calculées pendant l'étude de faisabilité. Les lignes rouges continues et épaisses, représentant les profils d'enrichissement réactifs simulés, se situent le long du côté de MeOH-EtOH et le côté de MeOH-DMC. Selon cette figure, les résultats de l'étude de faisabilité fournissent une bonne évaluation pour le profil de composition le long de la colonne.

Un profil simulé de la colonne avec un taux de rebouillage infini, et un taux de reflux fini ($R = 5$), et un taux d'alimentation de 0.2 ($F_d/V = 0.2$) est montré sur la Figure 4.53. La ligne verte, bleue, et rouge épais continues correspondent à la section d'épuisement, et aux sections au-dessous et au-dessus de l'alimentation de la section supérieure de la colonne avec un bac intermédiaire. Les lignes rouges et bleues pointillées représentent le profil d'enrichissement réactif et un profil d'enrichissement extractif réactif calculé pendant l'étude de faisabilité. Les lignes pointillées fournissent une bonne évaluation de ceux simulés. Les profils d'enrichissement simulés et les profils extractif simulés se rencontrent dans un point plus proche du sommet d'EtOH que prévu parce que la composition simulée du distillat est un peu différente de celle spécifiée pendant les calculs de faisabilité. Deux profils de colonne simulés avec un taux de reflux infini, et un taux de rebouillage fini ($S = 10$), et à un taux d'alimentation de 0.3 ($F_w/L = 0.3$) sont montrés dans la Figure 4.54. Les lignes rouges, noires et vertes continues représentent la section d'enrichissement et les sections au-dessus et au-dessous de l'alimentation de la section inférieure de la colonne avec un bac intermédiaire. Deux profils d'épuisements réactifs et deux profils d'épuisements extractifs réactifs calculés pendant l'étude de faisabilité sont montrés par des lignes pointillées sur cette figure. La tendance des courbes de profils calculées et les profils simulés correspondent dans ce cas-ci, aussi.

Deux profils de colonne simulés avec un taux de reflux fini ($R = 5$), et un taux de rebouillage fini ($S=10$), et un taux d'alimentation de 0.2 ($F_d/V = 0.2$) dans la section supérieure et avec un taux d'alimentation de 0.3 ($F_w/L = 0.3$) dans la section inférieure sont montrés sur la Figure 4.55. Les profils d'enrichissement et d'épuisement simulés et les profils d'enrichissement extractifs simulés et les profils d'épuisement extractifs simulés sont représentés par les lignes rouge, verte, bleue et noire. Des courbes de profil calculé pendant l'étude de faisabilité sont également montrées par des lignes pointillées. Les courbes de profil calculées sont proches des profils simulés dans la partie inférieure de la colonne, mais montrent une déviation dans la partie supérieure parce que la composition du distillat simulée est un peu différente de celle spécifiée pendant les calculs de faisabilité. Les profils calculés donc fournissent l'information valide sur la forme qualitative des profils simulés

4.4. VALIDATION PAR SIMULATION RIGOUREUSE

même dans ce cas-ci.

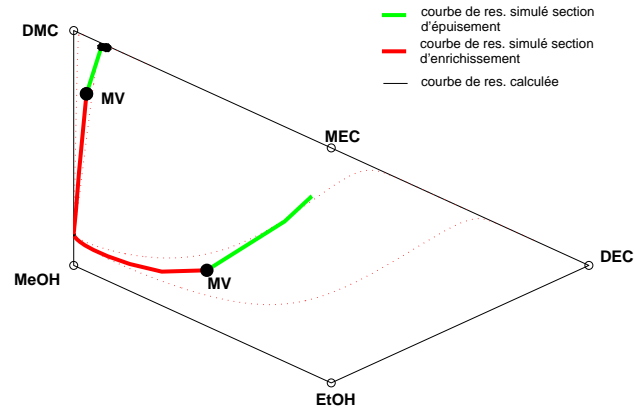


FIG. 4.51 – Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux et rebouillage infini sans alimentation

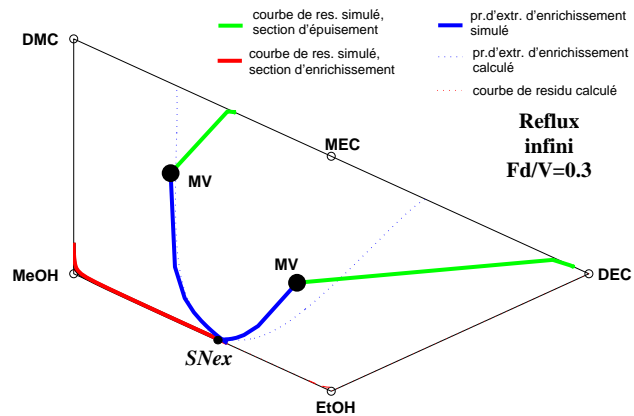


FIG. 4.52 – Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux et rebouillage infini, avec alimentation dans la section supérieure ($F_d/V = 0.3$)

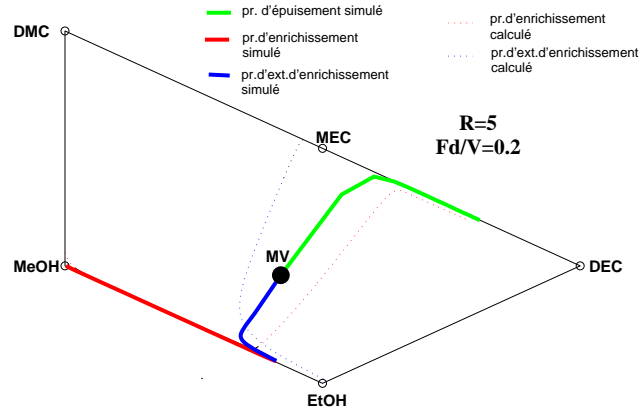


FIG. 4.53 – Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de rebouillage infini, $R=5$, avec alimentation dans la section supérieure ($F_d/V = 0.2$)

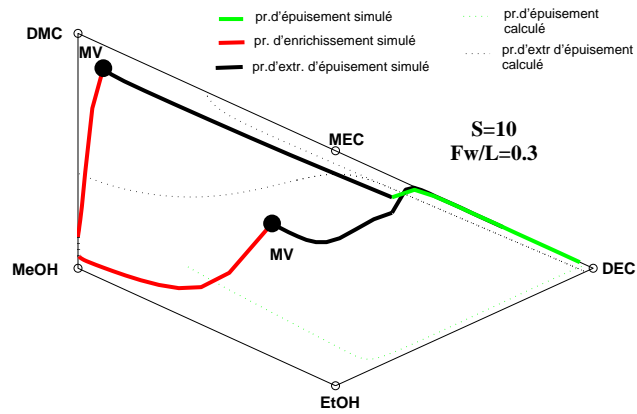


FIG. 4.54 – Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux infini, $S=10$, avec alimentation dans la section inférieure $F_w/L = 0.3$

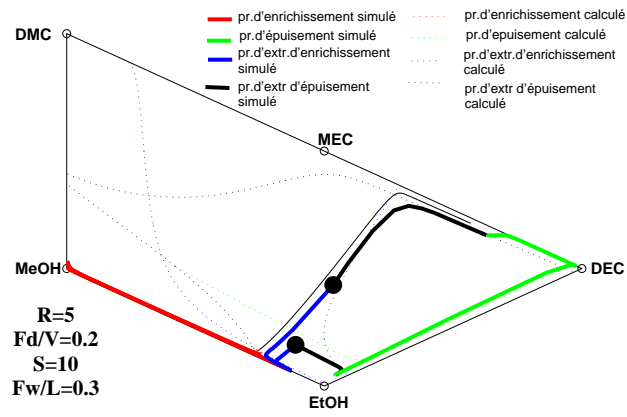


FIG. 4.55 – Les profils simulés dans l'espace transformé à $R=5$, $F_d/V = 0.2$ et à $S=10$, $F_w/L = 0.3$

4.5 Conclusion

Selon l'étude de faisabilité de la transestérification du DMC dans une colonne avec un bac intermédiaire réactif, des configurations réactives et non réactives se sont avérées faisables à reflux total.

Le DEC peut être produit dans une section d'épuisement entièrement réactive et non réactive.

La production de MeOH est faisable dans une section d'enrichissement avec une alimentation continue d'EtOH, à un taux d'alimentation $F_d/V = 0.3$ dans une section d'enrichissement entièrement réactive et avec un taux d'alimentation $F_d/V = 5$ dans une section d'enrichissement entièrement non réactive.

A reflux fini, la production de DEC et MeOH ne se sont avérés faisable qu'avec une alimentation continue d'EtOH dans une colonne entièrement réactive avec un bac intermédiaire. Des étages d'enrichissement réactive et d'extraction réactives sont nécessaires pour la production de MeOH, mais la production de DEC est faisable avec la combinaison des sections d'épuisement réactives et d'extraction réactive ou bien avec une section extractive réactive.

La production de DEC et MeOH n'est pas faisable dans une colonne entièrement non réactive avec un bac intermédiaire à reflux fini.

L'influence du débit de distillat (D), du résidu (W) et de l'alimentation sur le taux de production est aussi examinée. J'ai envisagé la possibilité d'épuiser le bac intermédiaire. Les conditions sont données théoriquement avec lesquelles l'épuisement est possible. Par contre dans notre cas, l'épuisement du bac intermédiaire n'était pas possible dans le procédé de la transestérification du carbonate de diméthyl.

A la fin de ce chapitre les résultats de l'étude de faisabilité sont validés avec succès.

Chapitre 5

Analyse de sensibilité d'une colonne réactive avec bac intermédiaire appliqué à la transestérification du carbonate de diméthyl

Puisque la distillation réactive est un procédé hybride qui intègre la séparation et la réaction dans la même unité, une méthode systématique est nécessaire pour la conception de procédé de chaque système réactif. La conception du procédé commence habituellement par l'analyse de faisabilité et l'étape suivante est l'analyse de sensibilité ou économique réalisé avec la simulation rigoureuse afin d'explorer l'effet des paramètres du procédé.

Dans cette section, une analyse de sensibilité de la distillation réactive discontinue du DMC est réalisée dans une colonne avec un bac intermédiaire. L'objectif de l'analyse de sensibilité est d'examiner les paramètres du procédé, valider l'existence des valeurs limites, et de retrouver des valeurs optimales et des valeurs extrêmes s'il y en a. Cependant, il peut y avoir plusieurs configurations faisables pour la production de MeOH et de DEC, seulement une configuration de colonne avec un bac intermédiaire est étudiée. La configuration étudiée est une colonne entièrement réactive avec une alimentation dans la partie supérieure et inférieure de la colonne (Figure 5.1)

Les simulations rigoureuses sont effectuées en utilisant le logiciel ProSIM Batch, qui est un simulateur dynamique des distillations discontinues et des procédés réactifs utilisant un modèle MESH [39].

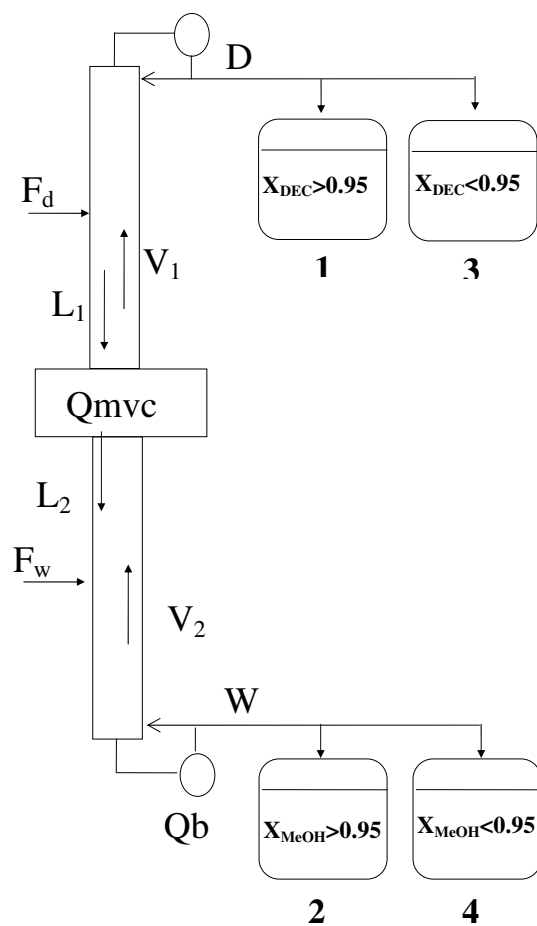


FIG. 5.1 – Une configuration faisable du procédé de la production de DEC et MeOH dans une colonne de distillation réactive discontinue

5.1 Le point nominal

Chaque paramètre est envisagé séparément. Pendant une analyse tous les paramètres sont gardés constants sauf le paramètre examiné. Les paramètres de simulation montrés dans le Tableau 5.1 sont appliqués comme point nominal de fonctionnement. Ces paramètres sont choisis selon les résultats de l'analyse de faisabilité (voire l'Annexe D)

Il y a quatre étapes dans chaque simulation :

- le démarrage (l'étape 0)
- l'initialisation (l'étape 1)
- production du produit en pied (l'étape 2)
- production simultanée (l'étape 3)
- distillation ou production du produit en pied (l'étape 4)

Pendant le démarrage les plateaux sont remplis avec le contenant du bouilleur. L'étape de l'initialisation commence quand tous les plateaux sont remplis, y compris le condenseur. Pendant d'initialisation (étape 1), un reflux ou un taux de rebouillage total, et une alimentation d'éthanol dans les deux parties de la colonne sont appliqués. L'étape (étape 2) de la production du produit en pied commence, quand la fraction molaire du DEC dans le bouilleur atteint $x_w \geq 0.95$. La production simultanée (étape 3) commence quand la fraction molaire de MeOH dans le distillat atteint $x_d \geq 0.95$ et son critère d'arrêt est soit la fraction molaire du bac de recette de MeOH $x(\text{MeOH}) \leq 0.95$ soit celle du bac de recette de DEC $x(\text{DEC}) \leq 0.95$. Par conséquent pendant l'étape 4, il y a soit la production de DEC soit la production du MeOH. Les critères d'arrêt de la cinquième étape est la fraction molaire du DEC ou du MeOH dans le réservoir $x(\text{DEC}) \leq 0.95$ ou $x(\text{MeOH}) \leq 0.95$ de produit(Figure 5.2).

En utilisant le simulateur de ProSIMBatch, seuls les débits molaires d'alimentation et le débit molaire du produit en pied peuvent être spécifiés. En plus le débit molaire n'est pas constant à cause de la différence d'enthalpie de vaporisation, ainsi la valeur de S , de F_d/V et de F_w/L varie dans un intervalle étroit pendant les simulations. En outre nous supposerons la colonne adiabatique..

La fraction molaire de la charge au début du procédé, avant l'étape du démarrage, est 0.9 du DMC et 0.1 de l'EtOH dans chaque cas. La quantité et la fraction molaire du bac intermédiaire au début du procédé, après l'étape d'initialisation, est de 281 moles et $x(\text{DEC}, \text{DMC}, \text{EtOH}, \text{MEC}, \text{MeOH}) = [0.000505; 0.139, 0.060395; 0.0251; 0.775]$.

Une chaleur supplémentaire dans le bac intermédiaire ($Q_{mvc} = 5180W$) est nécessaire pour la production de MeOH.

TAB. 5.1 – Les paramètres principaux d’opération du cas de base :

Paramètre	L’étape 0	L’étape 1	L’étape 2	L’étape 3	L’étape 4
R		infinie	infinie	10	10
S		infinie	10	10	10
N	69				
$n_{alimentation1}$	8				
$n_{alimentation2}$	58				
n_{bac}	48				
Q_b	10000 W	1035 W	1035 W	1035 W	1035 W
Q_{mvc}	0 W	5180 W	5180 W	5180 W	5180 W
U_{mvc}	3000 cm^3				
U_{etage}	30 cm^3				
$U_{bouilleur}$	5070 cm^3				
$U_{condenseur}$	60 cm^3				
W	0	0	0.00278 mol/s	0.00278 mol/s	0.00278 mol/s
F_d	0	0.05 mol/s	0.05 mol/s	0.0324 mol/s	0.0324 mol/s
F_d/V_1	0	0.3	0.3	0.2	0.2
F_w	0	0.0683 mol/s	0.0683 mol/s	0.0683 mol/s	0.0683 mol/s
F_w/L_2	0	0.2	0.2	0.2	0.2
L_2		0.02 mol/s	0.027 mol/s	0.0265 mol/s	0.023 mol/s

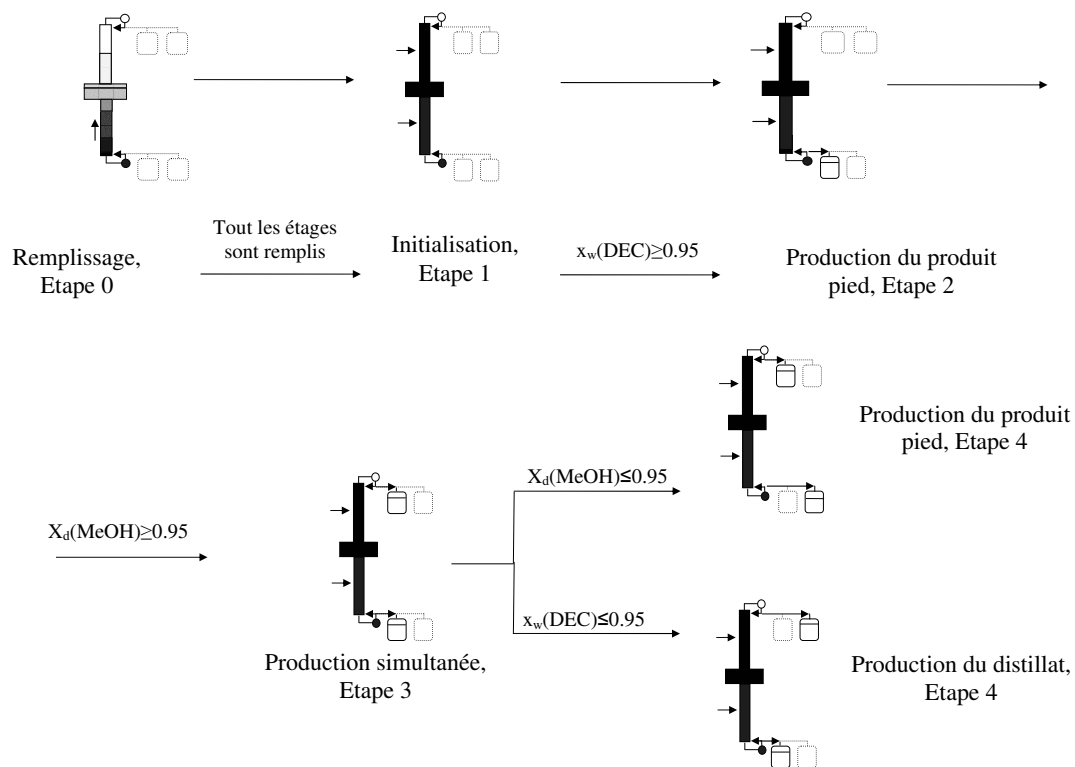


FIG. 5.2 – Schéma de la campagne de production

5.2 Les indicateurs

L'énergie utilisé et la quantité d'entraîneur appliqué représente le coût de fonctionnement le plus intéressant et l'importance est la quantité des produits dans le procédé de la distillation. Par conséquent les paramètres sont analysés avec des indicateurs représentatifs de productivité et l'économie du procédé. Les indicateurs sont examinés avec les produits soutirés jusqu'à la fin de l'étape de production simultanée (étape 3) et avec les produits soutirés jusqu'à la fin du procédé total, donc à la fin de l'étape 4 :

- Le taux de production de DEC et de MeOH ($pr(DEC)$ et $pr(MeOH)$) à la fin de l'étape 3 (à la fin de la production simultanée) et pendant la durée totale du processus (dénnoté par sum) :

Le taux de production est le rapport entre la quantité des produits soutirés et la quantité initiale de DMC (après l'étape de l'initialisation). Ils sont définis par les équations suivantes. Les valeurs du taux de production de DEC change entre 0 et 1. La valeur de taux de production de MeOH est le rapport de la quantité de MeOH retiré et deux fois la quantité initiale de DMC (après l'étape de l'initialisation).

$$Pr(DEC) = \frac{n_{DEC,bac\ de\ pied}}{n_{DMC,t=0}} \quad (5.1)$$

$$Pr(MeOH) = \frac{n_{MeOH,bac\ du\ distillat}}{2 \cdot n_{DMC,t=0}} \quad (5.2)$$

- Le rapport entre la quantité de produits et d'entraîneur (PER) à la fin de l'étape 3 et pendant la durée totale du processus (dénnoté par sum) :

Le rapport entre la quantité de produits et d'entraîneur sur l'ensemble de la campagne (PER) informe de l'efficacité du procédé. Plus la quantité de l'entraîneur augmente plus le coût d'opération augmente et plus de la quantité de produits le diminue. La valeur la plus élevée démontre la séparation la plus efficace. Les paramètres PER sont définis par les équations suivantes :

$$PER(DEC) = \frac{n_{DEC,bac\ de\ pied}}{n_{EtOH,t=0} + n_{entraîneur}} \quad (5.3)$$

$$PER(MeOH) = \frac{n_{MeOH,bac\ du\ distillat}}{n_{EtOH,t=0} + n_{entraîneur}} \quad (5.4)$$

- Le rapport entre l'énergie utilisée et la quantité de produits (EQ) à la fin de l'étape 3 et pendant la durée totale du processus (dénnoté par sum). Le rapport EQ informe sur l'énergie nécessaire pour produire un mole produit, ainsi cette valeur aussi renseigne sur l'efficacité énergétique du procédé.

$$EQ(DEC) = \frac{E}{n_{DEC, \text{bac de pied}}} \quad (5.5)$$

$$EQ(MeOH) = \frac{E}{n_{MeOH, \text{bac du distillat}}} \quad (5.6)$$

Pendant l'analyse de sensibilité, principalement l'effet des paramètres de la production simultanée est étudié. L'effet des paramètres pendant le procédé total est également présenté, y compris les étapes où un seul produit est soutiré. Par contre dans notre cas le but principal est d'examiner la production simultanée du DEC et du MeOH.

Premièrement les paramètres opérationnels sont analysés telle que le taux de reflux, de rebouillage, les chaleurs fournies et les débits d'alimentation. Ensuite la structure de la colonne avec un bac intermédiaire est examinée. La position des alimentations d'une colonne avec une hauteur donnée, puis les nombres d'étages différents sont analysés. Dans ces derniers cas la hauteur de la colonne n'est pas fixe.

Les résultats détaillés des simulations sont trouvés dans l'annexe E tels que la quantité initiale du composant, les quantités de produits et l'entraîneur utilisé, la quantité de DEC et de MeOH dans la colonne à la fin du procédé, la valeur moyenne de S , F_d/V , F_w/L , période de la production, la pureté des produits et la chaleur fournie. Quatre autres indicateurs sont aussi présentés dans les tableaux des résultats tels que le taux de mélange/entraîneur (MER), la conversion atteinte au sein de la colonne, la conversion théorique et le taux de récupération. Ces indicateurs peuvent être intéressants d'un point de vue théorique.

5.3 Effet du taux de reflux (R)

Il existe une valeur minimale du taux de reflux, à environ $R=10$, mais la valeur maximale de R n'existe pas du point de vue de la faisabilité de la production simultanée. Ce fait correspond aux résultats de l'étude de faisabilité.

La durée de la production des étapes sont presque les mêmes dans chaque cas et un taux de reflux plus grand signifie un recyclage des débits plus grands dans la colonne et un débit de distillat plus petit. Par conséquent le taux de production du MeOH diminue avec le taux de reflux croissant (Figure 5.3).

Le taux de production du DEC est constant, parce que le taux de reflux n'influence pas la production dans la section d'épuisement de la colonne (Figure 5.3).

Comme la quantité d'entraîneur utilisée est la même dans tous les cas, la valeur de PER change dans le même sens que le taux de production. Par conséquent le procédé le plus efficace est dans le cas de $R=10$ (Figure 5.4).

Puisque la quantité du distillat diminue en augmentant le taux de reflux et que la durée des étapes est la même, l'énergie utilisée est la même. Par conséquent la valeur de EQ du MeOH augmente avec le taux de reflux. Le taux de reflux n'a d'influence ni sur la production du DEC ni sur le taux de EQ du DEC (5.5).

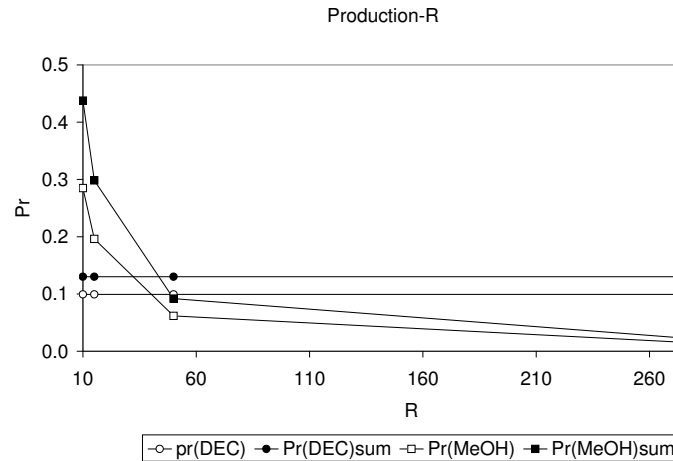


FIG. 5.3 – L'influence du taux de reflux sur la valeur des taux de production

5.3. EFFET DU TAUX DE REFLUX (R)

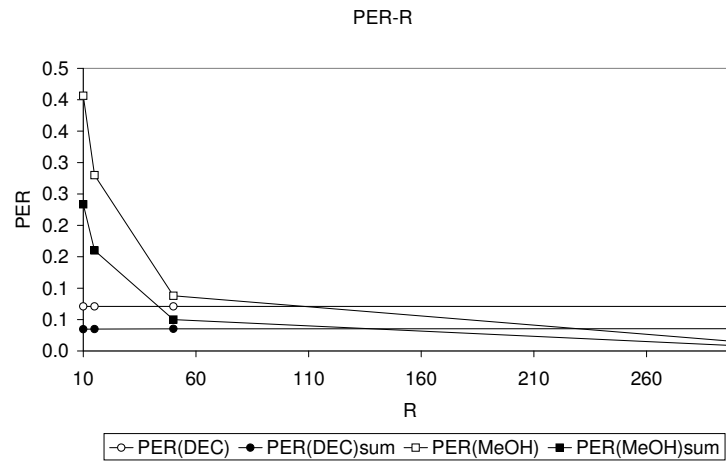


FIG. 5.4 – L'influence du taux de reflux sur la valeur de PER

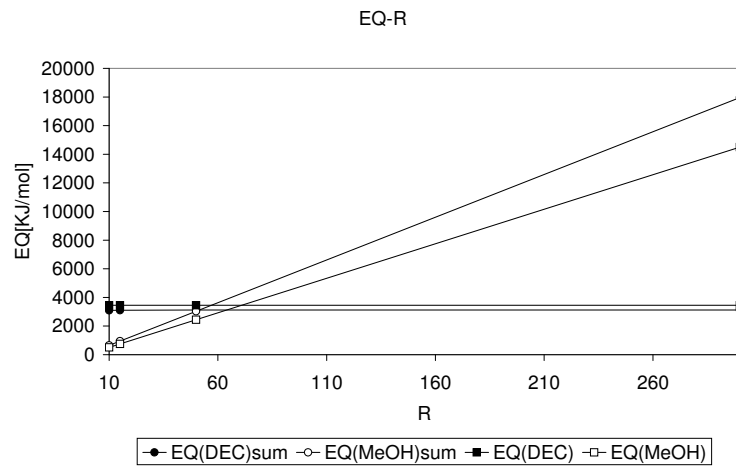


FIG. 5.5 – L'influence du taux de reflux sur la valeur de EQ

5.4 Effet du taux de rebouillage (S)

Le taux de rebouillage est changé en modifiant le débit du produit en pied. Le taux de production du DEC et du MeOH a une valeur maximale approximativement à $S=30$. La variation du taux de production du MeOH est la conséquence d'une grande différence de la durée du procédé (Figure 5.6).

Comme dans le cas du taux de reflux, il y a une valeur minimale du taux de rebouillage, à environ $S=10$, mais la valeur maximale n'existe pas dans le point de vue de la faisabilité de la production simultanée.

Il faut noter que à $S \leq 30$ le MeOH est soutiré (production du distillat), mais $S \geq 40$ le DEC est soutiré (production du produit en pied) au cours de la dernière étape.

Le changement des valeurs de PER et EQ est plus remarquable dans les cas du DEC que celui dans le cas du MeOH (Figure 5.7).

La valeur de PER du DEC diminue avec le taux de rebouillage. Le procédé le plus efficace est celui qui correspond à la valeur du taux de rebouillage le plus petit.

La valeur de PER du MeOH comporte un maximum environ à $S=30$ dans le cas de la production simultanée, car la durée du procédé est long et ainsi beaucoup d'entraîneur est alimenté, mais le taux de rebouillage est très grand ce qui signifie une production très faible. Le PER du MeOH est constant dans le cas du procédé total (Figure 5.7). Par conséquent, le procédé le plus efficace est à $S=30$ dans le point de vue de la production du MeOH.

Les taux de EQ du MeOH diminuent très peu en augmentant le taux de rebouillage et les taux de EQ du produit en pied augmentent (Figure 5.8). Par conséquent, le procédé le plus efficace énergiquement est quand on utilise le taux de rebouillage le plus petit.

5.4. EFFET DU TAUX DE REBOUILLAGE (S)

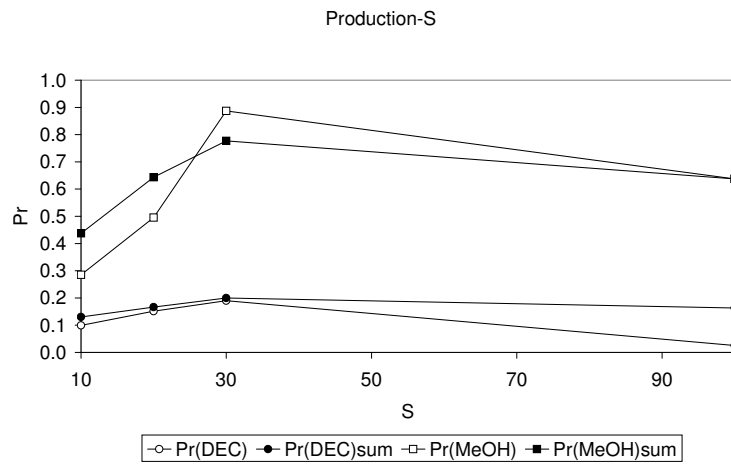


FIG. 5.6 – L'influence du taux de rebouillage sur la valeur des taux de production

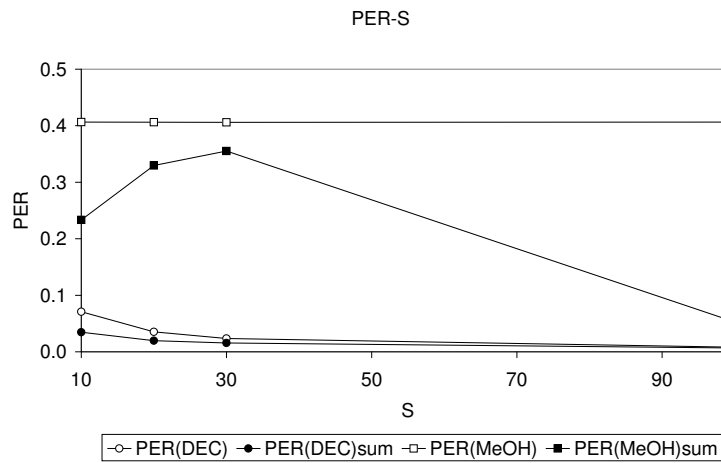


FIG. 5.7 – L'influence du taux de rebouillage sur la valeur de PER

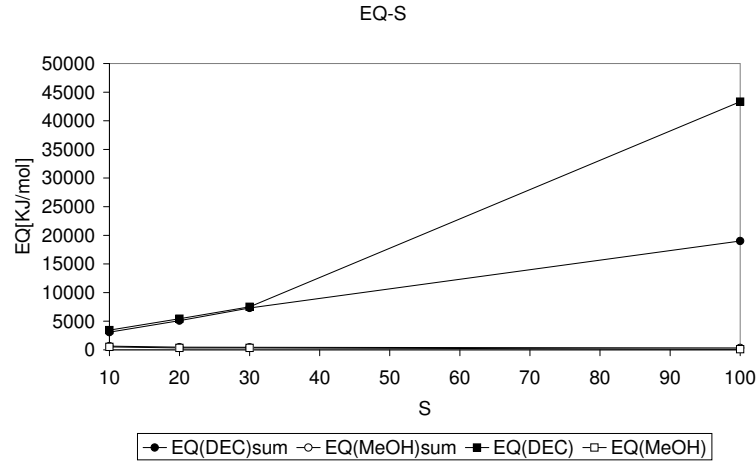


FIG. 5.8 – L'influence du taux de rebouillage sur la valeur de EQ

5.5 L'effet de la chaleur fournie du bouilleur

En faisant varier la chaleur fournie à la colonne, le débit de vapeur change et ainsi le taux d'alimentation change aussi. L'intervalle de la chaleur est très petite, comme vu sur les Figures 5.9-5.11, qui signifie que le débit de vapeur ne peut pas se changer librement en utilisant ces paramètres donnés. C'est probablement parce que la production du distillat est très sensible au taux d'alimentation qui change avec la chaleur fournie.

Le taux de production du MeOH du procédé total diminue et les autres sont approximativement constantes (Figure 5.9).

Les valeurs de PER du DEC sont constantes et celle du MeOH augmente un peu avec la chaleur fournie dans le cas de la production simultanée, ainsi le procédé est plus efficace avec une chaleur fournie plus grande. La valeur de PER du DEC diminue et en même temps celle du MeOH augmente dans le cas du procédé total (Figure 5.10).

Le taux de EQ du MeOH augmente et celui du DEC du procédé simultané diminue avec la chaleur fournie (Figure 5.11). Dans le point de vue du procédé total l'efficacité énergétique est mieux avec une chaleur fournie plus petite.

5.5. L'EFFET DE LA CHALEUR FOURNIE DU BOUILLEUR

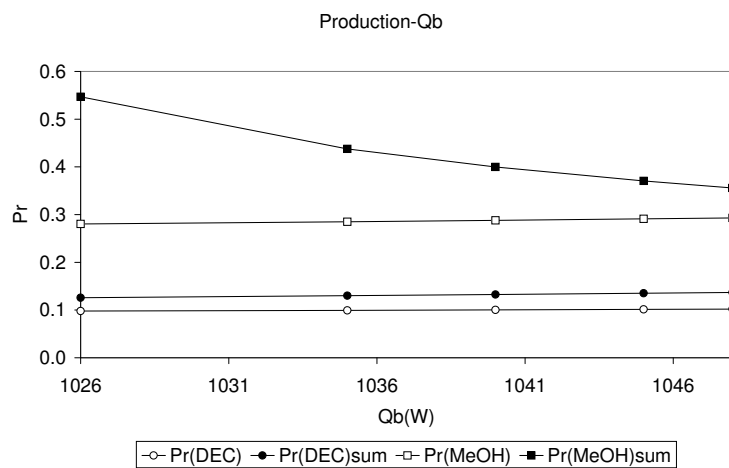


FIG. 5.9 – L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur des taux de production

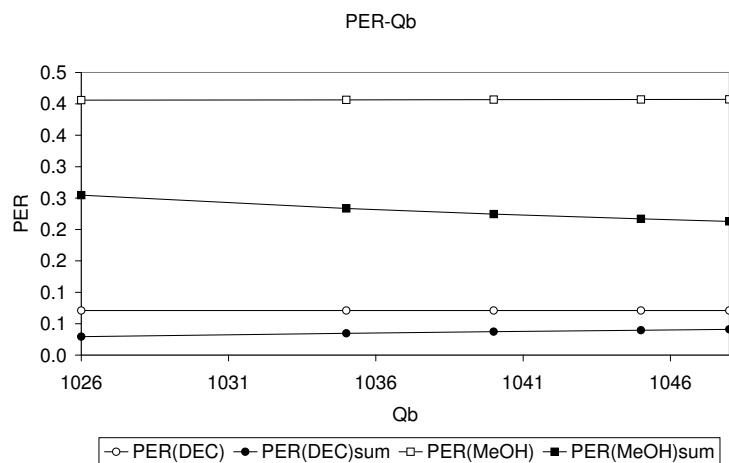


FIG. 5.10 – L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur de PER

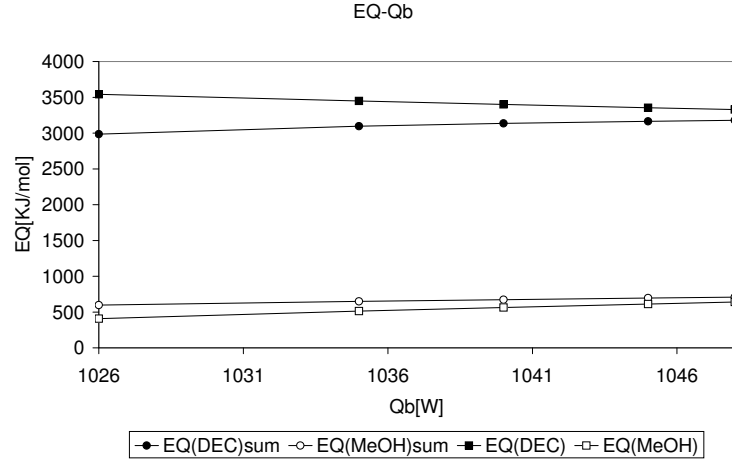


FIG. 5.11 – L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur de EQ

5.6 L'effet de la chaleur fournie du bac intermédiaire (Q_{mvc})

Une chaleur supplémentaire est nécessaire dans le bac intermédiaire pour la production du MeOH comme distillat. La valeur de la chaleur fournie du bac intermédiaire minimale est environ 5180 W, et la maximale est environ 7000 W si la chaleur fournie dans le bouilleur est 1035 W, car au dessous ou au dessus de cette intervalle il n'y a pas de production simultanée.

Le taux de production du DEC est à peu près constant, il varie un peu avec la durée du procédé (Figure 5.12).

La chaleur fournie influe sur le débit du vapeur de la partie supérieure de la colonne. Le taux de production du MeOH est le plus grand à $Q_{mvc} = 6000W$ dans le cas de la production simultanée et dans le cas du procédé total (Figure 5.12).

Le PER du DEC est constant et le PER du MeOH augmente dans le cas de la production simultanée et le PER du DEC diminue avec la chaleur fournie dans le cas du procédé total (Figure 5.13). L'efficacité du procédé total est le meilleur à environ $Q_{mvc} = 6000W$.

La valeur de EQ du DEC est constant et celle du MeOH augmente, donc l'efficacité énergétique est mieux avec une chaleur fournie du bac intermédiaire plus petite (Figure 5.14).

5.6. L'EFFET DE LA CHALEUR FOURNIE DU BAC INTERMÉDIAIRE

(Q_{MVC})

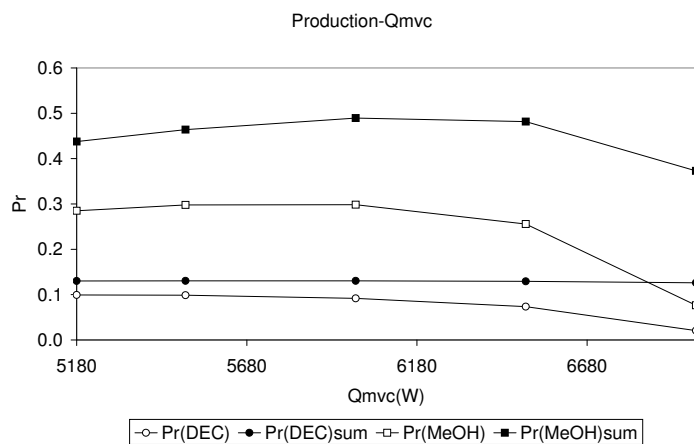


FIG. 5.12 – L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur des taux de production

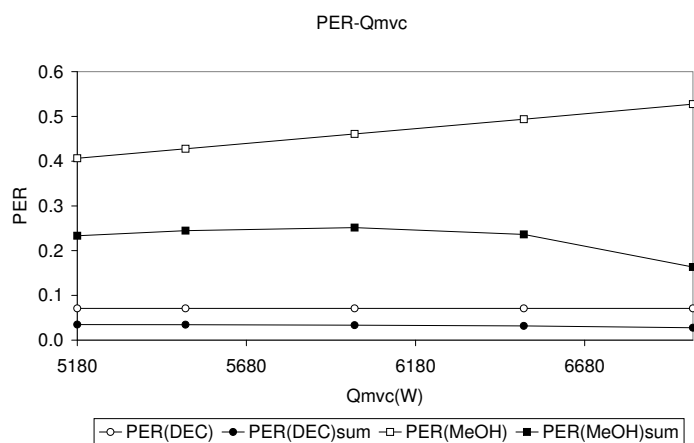


FIG. 5.13 – L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur de PER

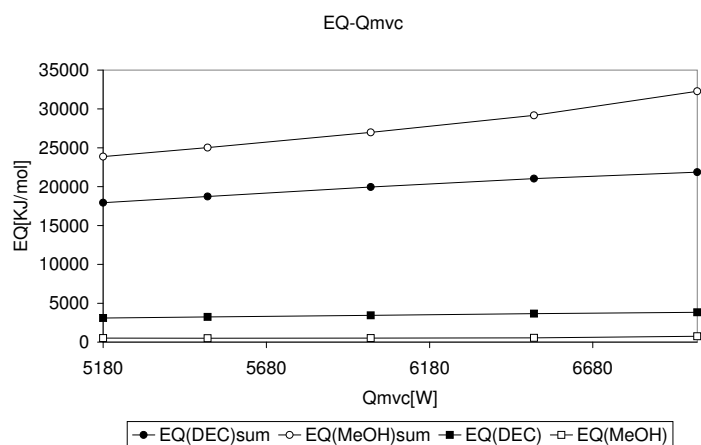


FIG. 5.14 – L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur de EQ

5.7 Effet du débit d'alimentation

Selon l'étude de faisabilité deux alimentations sont nécessaires pour la production simultanée, une dans la partie inférieure et une dans la partie supérieure de la colonne. Le débit d'alimentation supérieure (F_d) et inférieure (F_w) sont examinés indépendamment.

5.7.1 Effet du débit d'alimentation supérieure (F_d)

Il existe une valeur minimale et maximale du débit d'alimentation supérieure, ils sont environ $F_d = 0.015 \text{ mol/s}$ et $F_d = 0.0324 \text{ mol/s}$ d'un point de vue de la faisabilité de la production simultanée. Ces valeurs de F_d correspondent aux taux d'alimentation de $F_d/V = 0.09$ et de $F_d/V = 0.19$. Le débit d'alimentation supérieure n'influe pas vraiment la partie inférieure de la colonne, donc le taux de production du DEC. Le taux de production du MeOH se change avec la durée du procédé, donc il diminue avec le débit d'alimentation (Figure 5.15).

La valeur du PER du MeOH du procédé total est la plus grande à la valeur de $F_d = 0.018 \text{ mol/s}$. Selon les autres valeurs de PER, le procédé le plus efficace est celui qui correspond au débit d'alimentation le plus petite possible (Figure 5.16). Les valeurs de EQ change très peu avec le débit d'alimentation, donc il n'influe pas vraiment l'efficacité énergétique du procédé (Figure 5.17).

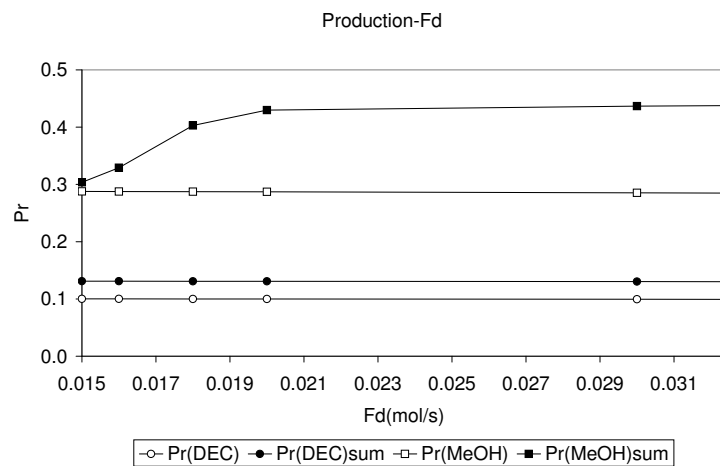


FIG. 5.15 – L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur des taux de production

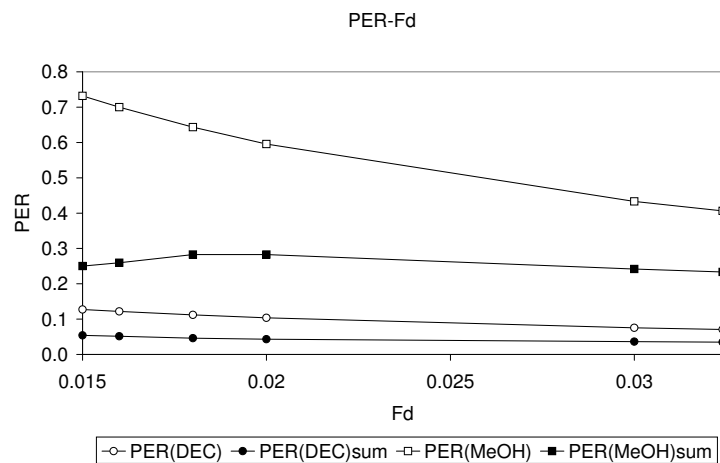


FIG. 5.16 – L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de PER

5.7. EFFET DU DÉBIT D'ALIMENTATION

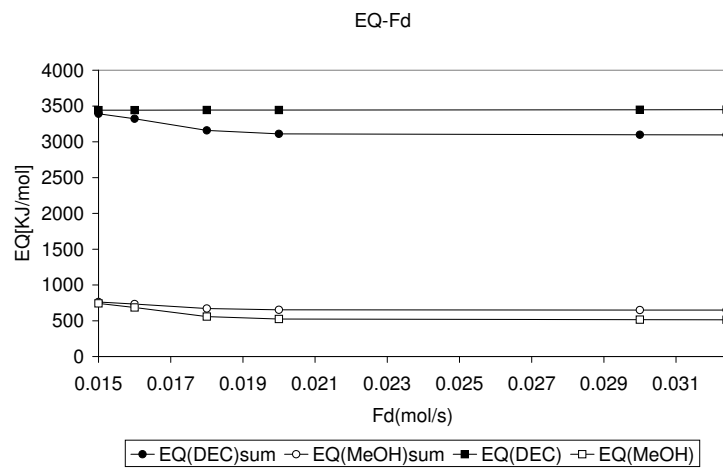


FIG. 5.17 – L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de EQ

5.7.2 Effet du débit d'alimentation inférieure (F_w)

La valeur maximale du débit d'alimentation inférieure est à $F_w = 0.02 \text{ mol/s}$ et la valeur minimale est à $F_w = 0.0683 \text{ mol/s}$ d'un point de vue de la faisabilité de la production simultanée. Il faut noter que le débit d'alimentation est changé seulement pendant le troisième et quatrième étape, il est $F_w = 0.05 \text{ mol/s}$ pendant l'initialisation et l'étape de démarrage.

Le débit d'alimentation inférieure influe le taux de production des deux produits. Les taux de production du DEC et le taux de production du MeOH de la production simultanée diminuent, et celui du MeOH du procédé total augmente puis diminue, donc il a une maximum à $F_w=0.015 \text{ mol/s}$ (Figure 5.18).

Les valeurs de PER du DEC et les valeur de PER du MeOH de la production simultanée diminuent, et celui du MeOH du procédé total augmente puis diminue, donc il a un maximum à $F_w=0.015 \text{ mol/s}$ aussi (Figure 5.19). Par conséquent le procédé le plus efficace est avec le débit d'alimentation le plus petit possible dans le cas de la production simultanée.

La valeur de EQ du DEC du procédé total augmente et celles des autres diminue avec le débit d'alimentation (Figure 5.20). D'un le point de vue de la production simultanée, en appliquant un débit d'alimentation plus petit il en résulte un procédé plus efficace énergiquement.

5.7. EFFET DU DÉBIT D'ALIMENTATION

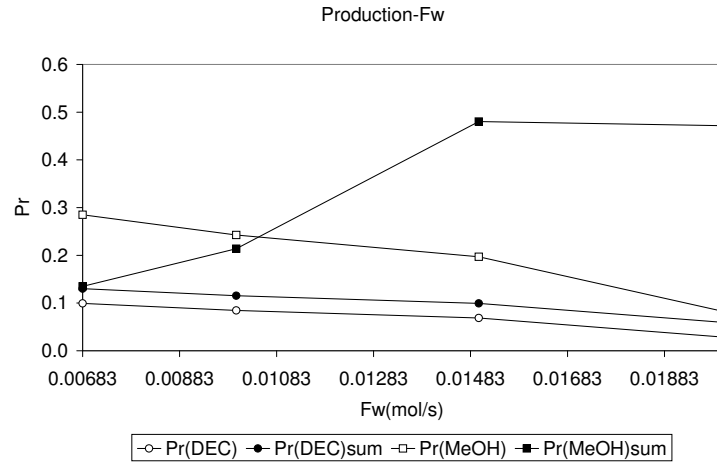


FIG. 5.18 – L'influence de débit d'alimentation inférieure sur la valeur des taux de production

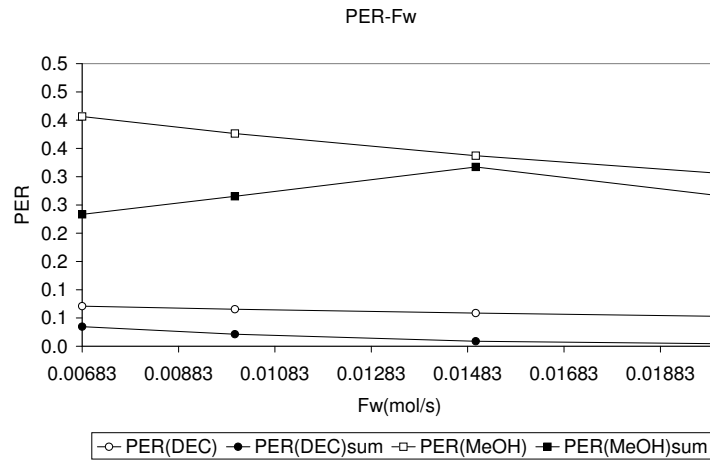


FIG. 5.19 – L'influence de débit d'alimentation inférieure sur la valeur de PER

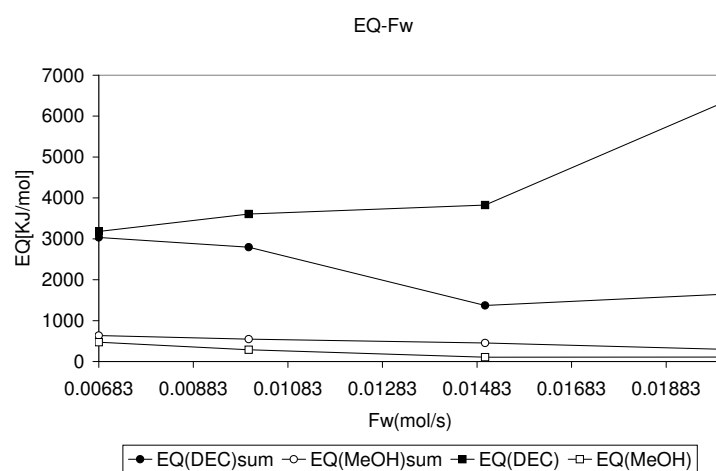


FIG. 5.20 – L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de EQ

5.8 Effet de la position de l'alimentation

La position de chacune des alimentations est étudiée indépendamment.

5.8.1 Effet de la position de l'alimentation supérieure

Changer la position d'alimentation change le nombre d'étages de rectification et d'extraction, mais leur somme est fixe. Il semble que la partie supérieure de la colonne est très sensible au nombre d'étages de rectification comme vu dans l'étude de faisabilité. Comme le nombre d'étages de rectification augmente, le profil de rectification approche de plus en plus l'azéotrope de MeOH-DMC et il ne s'arrête pas au point de selle du système, c.-à-d. au sommet de MeOH. Par conséquent la durée du procédé diminue avec le nombre d'étages de rectification, il en résulte des taux de production décroissants (Figure 5.21).

La valeur maximale de PER de MeOH du procédé total correspond à l'alimentation la plus basse. Les autres valeurs de PER sont approximativement constantes, donc l'efficacité ne dépend pas de la position de l'alimentation supérieure (Figure 5.22).

Les valeurs de EQ de la production simultanée augmentent avec la position de l'alimentation supérieure, ainsi plus haut est la position de l'alimentation le procédé est plus efficace énergiquement. Dans le cas du procédé total, la valeur de EQ du DEC diminue un peu et la valeur de EQ de MeOH augmente un peu (Figure 5.23).

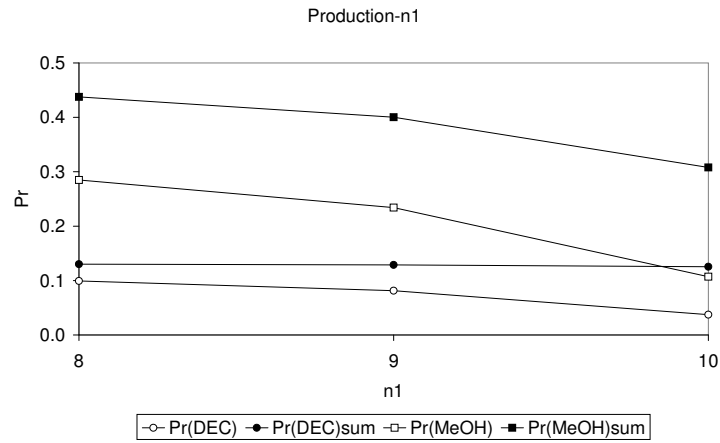


FIG. 5.21 – L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur des taux de production

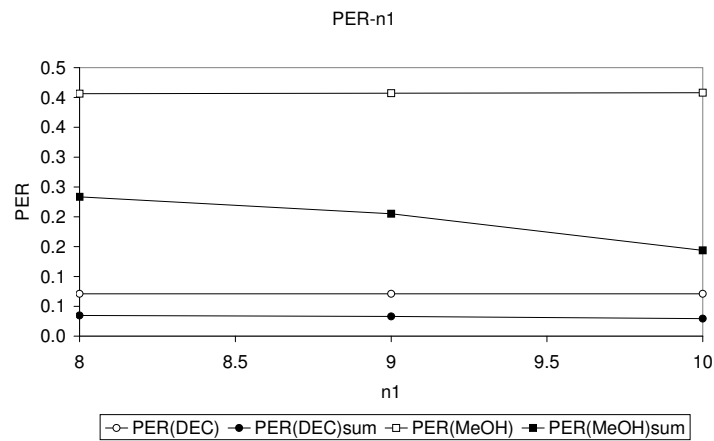


FIG. 5.22 – L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur de PER

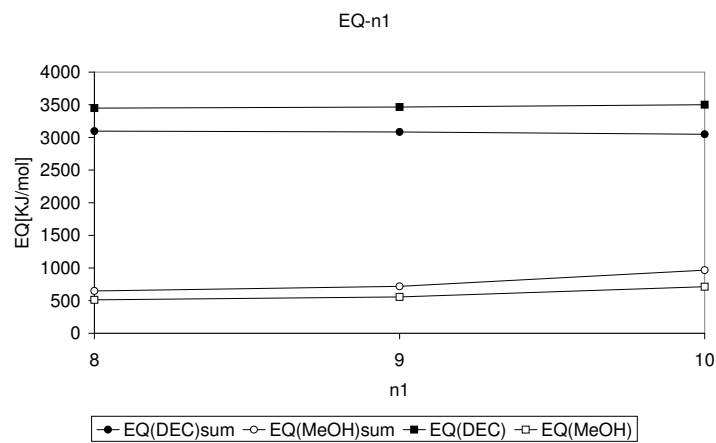


FIG. 5.23 – L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur de EQ

5.8.2 Effet de la position de l'alimentation inférieure

Lorsque la position de l'alimentation est plus basse, le nombre d'étages d'épuisement diminue et le nombre d'étages extractifs d'épuisement augmente. En utilisant plus d'étages d'épuisement, le taux de production de DEC diminue un peu.

Changer la position d'alimentation influe le taux de production dans la partie supérieure de la colonne, également. Le taux de production du MeOH de la production simultanée diminue et celui du procédé total a un maximum à $n_2 = 64$. Ce fait est conforme aux résultats de l'étude de faisabilité. Le taux de production du MeOH est très sensible au nombre d'étages, parce qu'il résulte une composition différente dans le bac intermédiaire. En outre il faut avoir une combinaison différente d'étages dans les deux parties de la colonne pour atteindre le point de selle du système (MeOH pur).

L'efficacité du procédé ne dépend pas de la position de l'alimentation, car les valeurs de PER sont approximativement constantes (Figure 5.25).

Dans chaque cas les valeurs de EQ ont un minimum quand le nombre de la position de l'alimentation est 65 ($n_2=65$), qui signifie le procédé le plus efficace énergiquement (Figure 5.26).

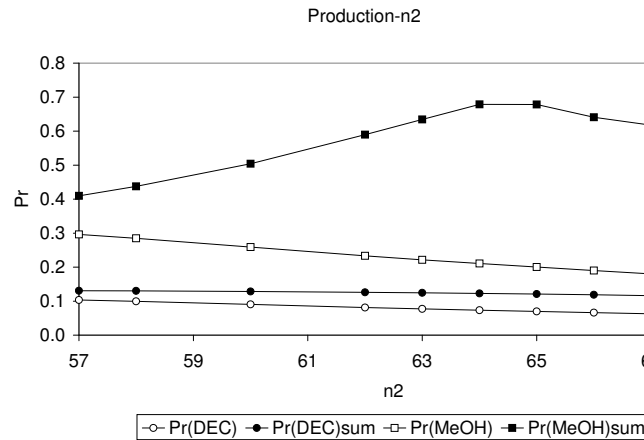


FIG. 5.24 – L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur des taux de production

5.8. EFFET DE LA POSITION DE L'ALIMENTATION

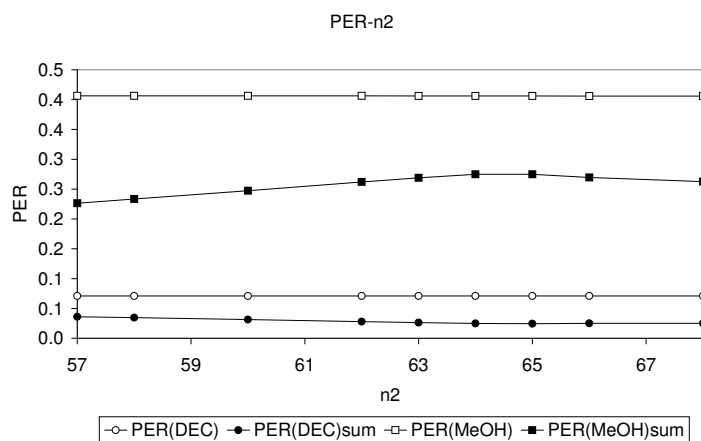


FIG. 5.25 – L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur de PER

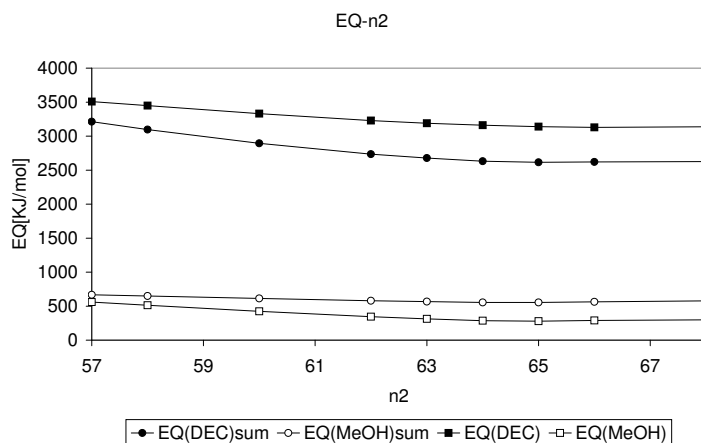


FIG. 5.26 – L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur de EQ

5.9 L'effet du nombre d'étages

L'effet du nombre d'étages est également examiné au-dessous et au-dessus de l'alimentation de chaque partie de la colonne avec un bac intermédiaire dans le quatre cas suivants :

- dans la section d'enrichissement, qui est au-dessus de l'alimentation dans la partie supérieure de la colonne
- dans la section d'extractive supérieure, qui est au-dessous de l'alimentation dans la partie supérieure de la colonne
- dans la section d'épuisement, qui est au-dessous de l'alimentation dans la partie inférieure de la colonne
- dans la section d'extractive inférieure, qui est au-dessus de l'alimentation dans la partie inférieure de la colonne

5.9.1 L'effet du nombre d'étages d'enrichissement dans la partie supérieure de la colonne

Comme vu dans la section précédente, la partie supérieure de la colonne est très sensible au nombre d'étages de rectification. Comme le nombre d'étages de rectification augmente, le profil de rectification approche de plus en plus de l'azéotrope de MeOH-DMC et il ne s'arrête pas au point de selle du système, c.-à-d. au sommet de MeOH.

Les valeurs maximales de PER du procédé total diminuent avec le nombre d'étages d'enrichissement. Les autres valeurs de PER sont approximativement constantes, donc l'efficacité ne dépend pas de la position de l'alimentation supérieure dans le cas de la production simultanée (Figure 5.27).

Les valeurs de EQ augmentent avec le nombre d'étages de rectification, ainsi l'efficacité énergétique est meilleure avec moins d'étages de rectification, car la colonne est moins longue, et moins énergie est nécessaire pour la production (Figure 5.29).

5.9. L'EFFET DU NOMBRE D'ÉTAGES

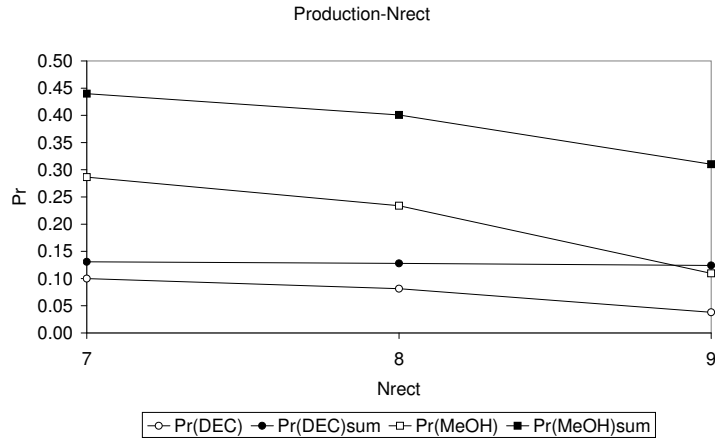


FIG. 5.27 – L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supérieure de la colonne sur la valeur des taux de production

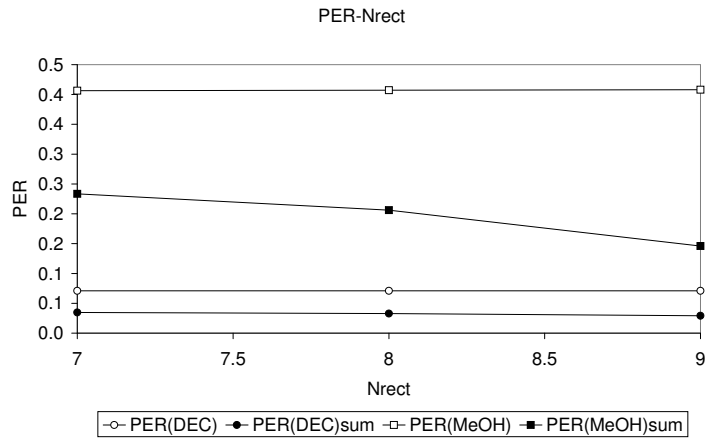


FIG. 5.28 – L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de PER

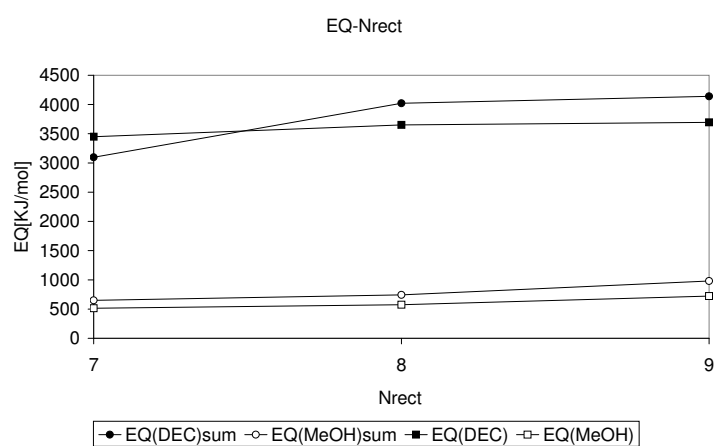


FIG. 5.29 – L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de EQ

5.9.2 L'effet du nombre d'étages d'extractive dans la partie supérieure de la colonne

Le procédé n'est pas très sensible au nombre d'étages extractifs, et son nombre peut varier assez librement. Par contre il existe une valeur minimale ($Next_{min} = 40$), qui correspond aux résultats de l'étude de faisabilité. Le meilleur taux de production peut être atteint avec le nombre d'étages d'extractif le plus petit possible (Figure 5.30).

La valeur maximale de PER de MeOH du procédé total correspond au nombre d'étages d'extractif le plus grand. Les autres valeurs de PER sont approximativement constantes, donc l'efficacité ne dépend pas vraiment de la position de l'alimentation supérieure (Figure 5.31).

Les valeurs de EQ du MeOH diminuent avec le nombre d'étages d'extractive et le valeur de EQ du DEC de la production simultanée augmente. Selon la valeur de EQ du DEC du procédé total, l'efficacité énergétique est la meilleure à $Next = 60$ (Figure 5.32).

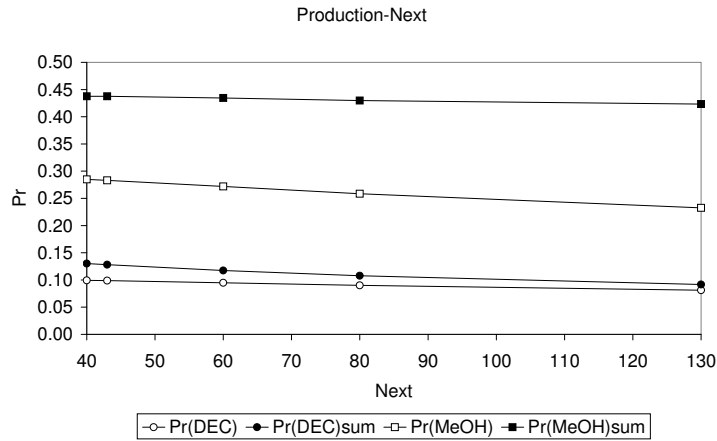


FIG. 5.30 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur des taux de production

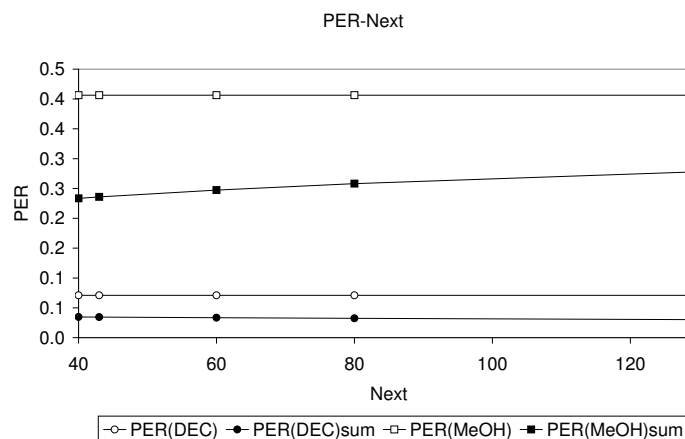


FIG. 5.31 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de PER

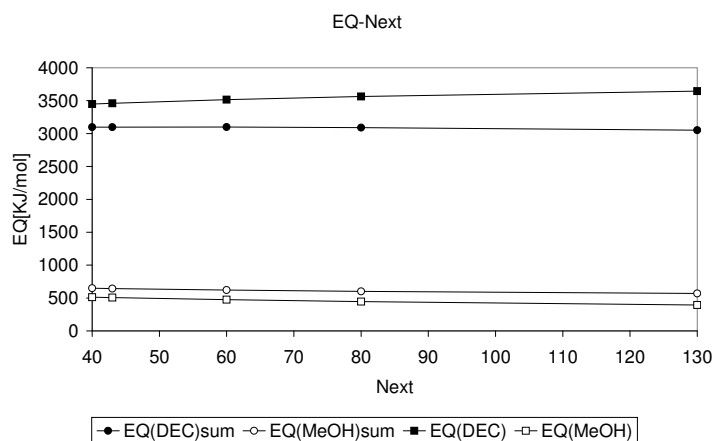


FIG. 5.32 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de EQ

5.9.3 L'effet du nombre d'étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne

Les taux de production augmentent avec le nombre d'étages d'épuisements, parce que plus d'étages signifie une taille de colonne plus grande, et il en résulte des produits plus purs (Figure 5.33).

Les valeurs de PER de production simultanée sont constantes donc l'efficacité ne dépend pas vraiment de la position de l'alimentation inférieure. Les valeurs de PER du procédé totale augmente avec le nombre d'étages d'épuisement (Figure 5.34). Par conséquent les procédés les plus efficaces sont ceux avec les nombres des étages d'épuisement le plus grand possible.

Les valeurs de EQ ne changent pas remarquablement, donc l'efficacité énergétique ne dépend pas du nombre d'étages d'épuisement. Les valeurs de EQ du DEC du procédé total augmente un peu et celui de production simultanée diminue un peu. En même temps les valeurs de EQ du MeOH du procédé total diminue un peu et celui de production simultanée augmente un peu (Figure 5.35).

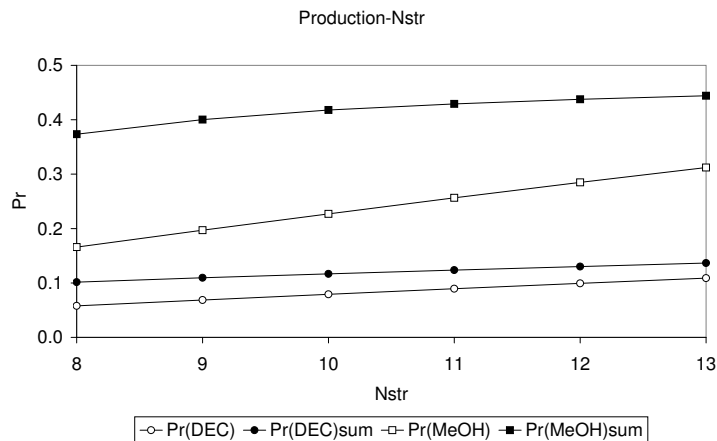


FIG. 5.33 – L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur des taux de production

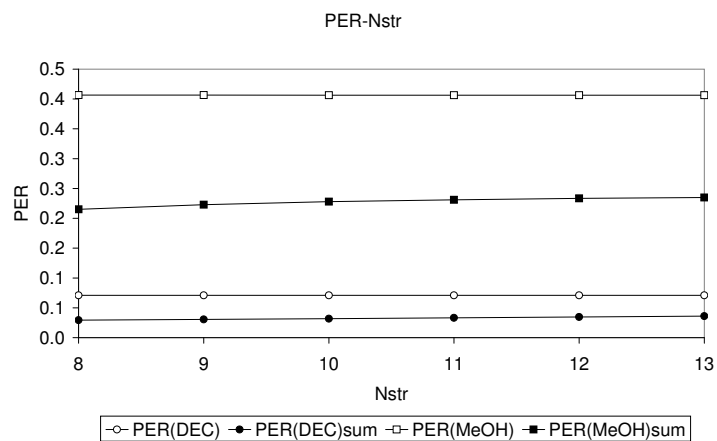


FIG. 5.34 – L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de PER

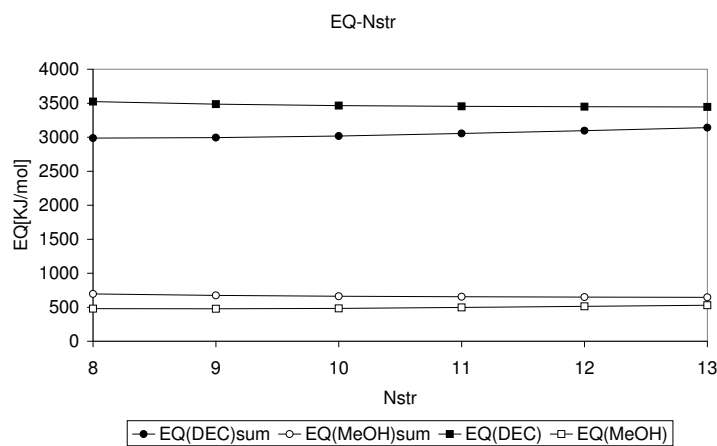


FIG. 5.35 – L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de EQ

5.9.4 L'effet du nombre d'étages extractive dans la partie inférieure de la colonne

Le taux de production du DEC et MeOH augmente avec le nombre d'étages extractifs de la partie inférieure de la colonne (Figure 5.36). Comme vu pendant l'étude de faisabilité, le profil de composition approche de plus en plus le côté de DEC-EtOH en utilisant plus des étages extractifs, et il résulte un produit en pied plus pur. En outre une taille de colonne plus grande permet de produire des produits plus purs.

L'efficacité du procédé ne dépend pas vraiment du nombre d'étages extractifs de la partie inférieure, car les valeurs de PER sont approximativement constantes. Par contre la valeur de PER du MeOH du procédé total augmentent, donc le procédé le plus efficace est quand les nombre d'étages extractifs sont le plus grand (Figure 5.37).

Les valeurs de EQ diminuent dans tous les cas, ainsi le procédé le plus efficace énergiquement est quand le nombre d'étages d'extraction dans la partie inférieure de la colonne est le plus grande possible (Figure 5.38).

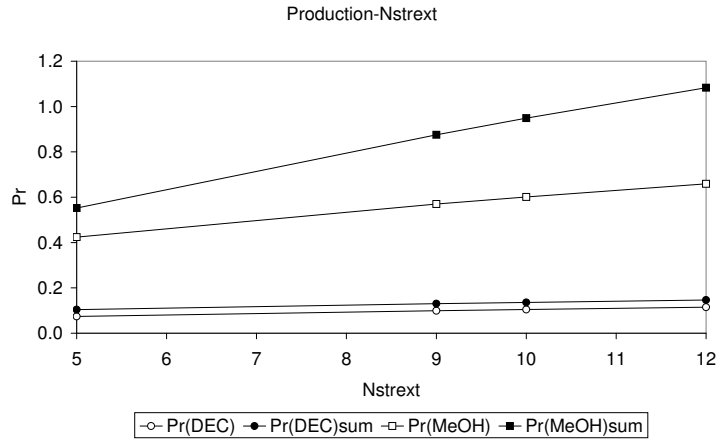


FIG. 5.36 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur des taux de production

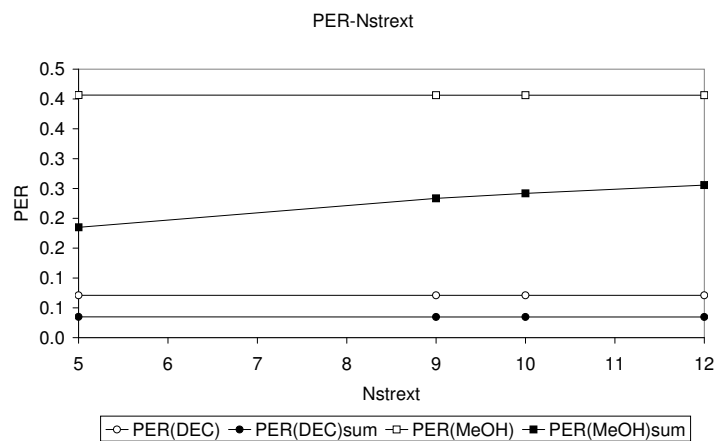


FIG. 5.37 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de PER

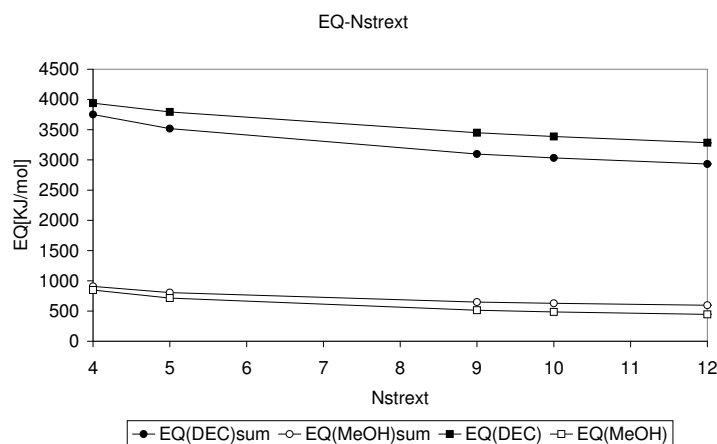


FIG. 5.38 – L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de EQ

5.10 Conclusion

Dans ce chapitre, une analyse de sensibilité de la distillation réactive discontinue du DMC est réalisée dans une colonne avec un bac intermédiaire. Une configuration entièrement réactive avec une alimentation dans la partie supérieure et inférieure de la colonne et avec un bac intermédiaire est étudiée. Les simulations rigoureuses sont effectuées en utilisant le logiciel ProSIM Batch.

L'influence des différentes paramètres est analysée d'un point de vue de trois indicateurs qui sont le taux de production, le rapport entre la quantité de produits et d'entraîneur (PER) et le rapport entre l'énergie utilisée et la quantité de produits (EQ).

Les simulations sont réalisées dans une colonne avec un bac intermédiaire, ainsi on peut soutirer deux produits en même temps, ou bien la colonne peut fonctionner comme une colonne d'enrichissement réactiver ou comme une colonne d'épuisement réactive. Après l'étape de production simultanée, le soutirage de l'un de deux produits peut continuer. Par conséquent, toutes les paramètres sont examinés d'abord à la fin de l'étape de production simultanée pour voir la production simultanée, puis à la fin du procédé total. Les effets des paramètres étudiés à la fin de la production simultanée sont résumés dans les Tableaux 5.2-5.3.

Premièrement les paramètres opératoires sont analysés tels que le taux de reflux, de rebouillage, les chaleurs fournies et les débits d'alimentation. Ensuite la structure de la colonne avec un bac intermédiaire est examinée. La position des alimentations d'une colonne avec une hauteur donnée, puis le nombre d'étages sont analysés.

Certains paramètres limitants, comme R , S peuvent être calculés pendant l'étude de faisabilité et au cours d l'analyse de sensibilité. Pendant l'étude de faisabilité la valeur de F_d/V et de F_w/L peut également être calculée, et elle aide à conclure quant à la valeur des débits d'alimentation (F_d et F_w). Nous pourrions également prévoir l'effet du nombre d'étages, mais pour déterminer leurs valeurs, les simulations rigoureuses sont nécessaires. Les autres paramètres, comme Q_b , Q_{mvc} ne peuvent être prévus que par l'analyse de sensibilité.

La production de MeOH est très sensible au nombre d'étages dans la section supérieure, parce que le MeOH est un point de selle du système. Employer trop d'étages d'enrichissement impliquerait la présence de l'azéotrope de MeOH-DMC dans le distillat. La partie inférieure de la colonne ne s'est pas avérée si sensible, ce qui correspond aux résultats de l'étude de faisabilité.

Même si selon l'étude de faisabilité l'alimentation inférieure n'est pas nécessaire, (elle prolonge seulement la région faisable) les étages extractifs de la partie inférieure sont nécessaires à l'issue de l'analyse de sensibilité.

En outre changer un paramètre dans la partie supérieure de la colonne n'influe pas vraiment la partie inférieure, la seule influence est liée à la durée du procédé. Bien que le changement d'un paramètre dans la partie inférieure de la colonne a

un effet sur la colonne entière, parce que la production de MeOH est très sensible à la composition du bac intermédiaire et au nombre d'étages. Suite à cette analyse de sensibilité la configuration recommandée de la colonne est la suivante :

- un taux de reflux le plus petite faisable, donc avec $R=10$
- un taux de rebouillage $S=30$
- une chaleur fournie du bouilleur la plus petite faisable, donc avec $Q_b = 1026W$
- une chaleur fournie du bac intermédiaire la plus petite faisable, donc avec $Q_{mvc} = 5180W$
- des débits d'alimentation supérieure et inférieure les plus petits faisables, donc avec $F_d = 0.015\text{mol/s}$ et avec $F_w = 0.00683\text{mol/s}$
- la position de l'alimentation supérieure la plus basse faisable, donc avec $n_1 = 8$
- la position de l'alimentation inférieure la plus basse faisable de point de vue de la production de DEC, donc avec $n_2 = 57$ et avec $n_2 = 64$
- le nombre d'étages d'enrichissement le plus petite faisable, donc avec $N_{rect} = 7$
- le nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure le plus grand possible (on n'a pas trouvé le maximum)
- le nombre d'étages d'épuisement le plus grand faisable, donc avec $N_{str} = 13$
- le nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure le plus grand faisable, donc avec $N_{strect} = 12$

Comme l'optimisation des valeurs des paramètres n'est pas le but de l'analyse de sensibilité, l'étude réalisée ne permet pas d'obtenir le fonctionnement optimal. En effet au cours de l'analyse de sensibilité l'interaction des paramètres n'est pas examinée.

TAB. 5.2 – Les effets des paramètres

Paramètres	Pr(DEC)	Pr(MeOH)	PER(DEC)	PER(MeOH)
R	~	↘	~	↘
S	↗ ↘	↗ ↘	↘	~
Qb	~	~	~	~
Qmvc	↘	↗ ↘	~	↗
Fd	~	~	↘	↘
Fw	↘	↘	~	↘
n1	↘	↘	~	~
n2	↘	↘	~	~
Nrect	↘	↘	~	~
Next	↘	↘	~	~
Nstr	↗	↗	~	~
Nstrext	↗	↗	~	↗

TAB. 5.3 – Les effets des paramètres

Paramètres	EQ(DEC)	EQ(MeOH)
R	~	↗
S	↗	~
Qb	↘	↗
Qmvc	~	~
Fd	~	↘
Fw	↗	↘
n1	~	↗
n2	↘	↘ ↗
Nrect	↗	↗
Next	↗	~
Nstr	↘	↗
Nstrext	↗	↗

Conclusion générale

Dans les dernières années l'intensification des procédés devient plus en plus importante. La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnues.

Du couplage des phénomènes de réaction et de séparation résulte une complexité significative dans le développement et dans la conception de la distillation réactive surtout pour son mode opératoire discontinue.

Au début des années 2000, une méthodologie de la conception de la distillation simple et réactive discontinue a commencé à être élaborée dans le cadre d'un projet entre la France, l'Allemagne et la Hongrie. L'intérêt des travaux présentés dans ce manuscrit a été d'établir une méthodologie de conception systématique, générale et hiérarchisée de la distillation réactive discontinue avec des réactions consécutives. La méthodologie de l'analyse de faisabilité de la distillation réactive a été élaborée par Steger [57] pour des systèmes contenant une seule réaction équilibrée. Dans cette thèse cette méthode a été généralisée et étendue pour des systèmes multi-réactifs et multiconstituants. L'application de la méthode élaborée a été démontrée sur l'exemple de la production de carbonate de diéthyle et de méthanol.

Le Chapitre 1 a été consacré à présenter des notions théoriques et à l'analyse bibliographique pour présenter l'état de l'art sur la distillation réactive et sur la méthode de conception de la distillation réactive.

Le Chapitre 2 a été dédié aux propriétés physico-chimiques de la transestérification du carbonate de diméthyle. La présentation des propriétés thermodynamiques, les équilibres entre phases et réactionnelles constitue la première partie du chapitre. L'identification du modèle de l'équilibre chimique et cinétique est aussi présenté, et estimé à partir de travaux expérimentaux menés dans le laboratoire de l'INPT-LGC.

Des expérimentations isothermes ont été menées dans un réacteur batch et les compositions des échantillons prélevés au cours de ces suivis cinétiques ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Les constantes de vitesse et d'équilibres chimiques de transestérification de carbonate de diméthyle ont été

CONCLUSION

déterminées à l'aide d'un simulateur de l'Identificateur de ProSim Batch. Les résultats calculés sont proches des valeurs annoncées par Luo et al [34].

Le chapitre 3 a été consacré à la méthode de l'analyse de faisabilité, qui est la première étape de la conception. Dans un premier temps la méthode de Stéger a été présentée, puis la méthodologie globale et générale de faisabilité des systèmes multiréactifs, qui a été développée pour étudier toutes les configurations possibles de distillation réactive discontinue pour les systèmes contenant plusieurs réactions consécutives équilibrées, a été présentée.

Tout d'abord les équations des profils multiréactifs ont été déduites, y compris l'équation de chemin du bouilleur multiréactif, puis une nouvelle méthode graphique pour des systèmes multicomposants a été présentée.

Dans le chapitre 4 la méthode développée a été appliquée à l'étude de faisabilité du système de transestérification de carbonate de diméthyle. Toutes les configurations réactives et non-réactives de la colonne avec un bac intermédiaire contenant une seule alimentation par section ont été envisagées.

Selon l'étude à reflux infini le carbonate de diéthyle peut être produit dans une section d'épuisement entièrement réactive et non réactive. La production de méthanol est faisable avec une alimentation continue d'éthanol, dans une section d'enrichissement entièrement réactive et non réactive.

A reflux fini et à taux de rebouillage fini, les productions de carbonate de diéthyle et méthanol ne se sont avérées possibles qu'avec alimentation continue d'éthanol dans une colonne entièrement réactive.

Le chapitre 5 a été dédié à l'analyse de sensibilité. Une analyse de sensibilité de la distillation réactive discontinue de la production du carbonate de diéthyle est réalisée dans une colonne avec un bac intermédiaire. Une configuration entièrement réactive avec une alimentation dans la partie supérieure et inférieure de la colonne et avec un bac réactif intermédiaire est étudiée en utilisant le simulateur ProSIM Batch. L'influence de différents paramètres est analysée d'un point de vue de trois indicateurs tels que le taux de production, le rapport entre la quantité de produits et d'entraîneur et le rapport entre l'énergie appliquée et la quantité de produits.

Selon les résultats de cette analyse la production de MeOH est très sensible au changement des paramètres spécifiés et surtout au nombre d'étages. Par contre la partie inférieure de la colonne ne s'est pas avérée si sensible. Ces faits correspondent aux résultats de l'étude de faisabilité.

En perspective de cette étude, plusieurs développements seraient nécessaire :

- Pour le calcul cinétique la fabrication du catalyseur doit être améliorée et des

expériences supplémentaires devraient être nécessaires dans un appareillage différent (par exemple dans un réacteur à lit fixe) pour éviter les problèmes de l'agitation imparfait.

- La méthode de la représentation graphique et le logiciel de la recherche de l'intersection des courbes doivent être automatisés.
- Le calcul dynamique doit être amélioré et accéléré pour l'analyse de sensibilité. Il serait souhaitable de développer le démarrage dans le logiciel ProSIM Batch et d'avoir un remplissage de la colonne avec un bac intermédiaire plus réaliste.
- Des simulations supplémentaires seraient nécessaires pour étudier la production de carbonate de diéthyle et de méthanol dans une colonne avec un bac intermédiaire avec un modèle cinétique.
- Les résultats de ces analyses doivent être validés avec des points expérimentaux à l'échelle pilote.

CONCLUSION

Annexe

Annexe A

Equilibre entre Phases

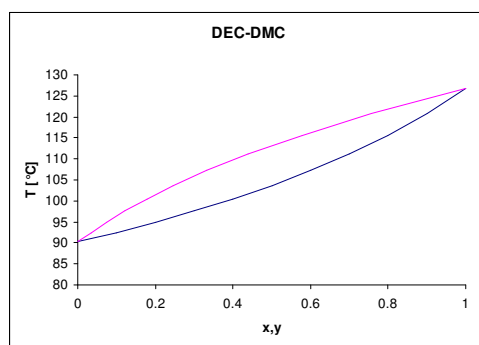


FIG. A.1 – Composition phases liquide et vapeur : DEC-DMC

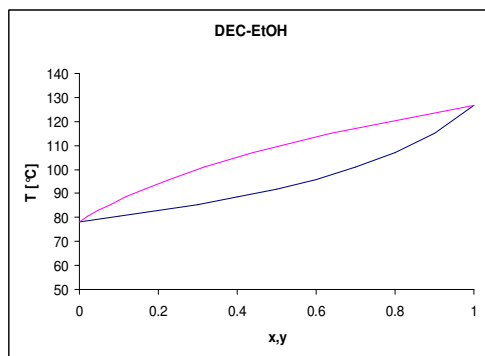


FIG. A.2 – Composition phases liquide et vapeur : DEC-ETOH

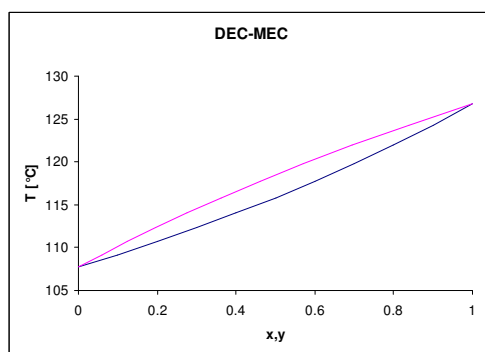


FIG. A.3 – Composition phases liquide et vapeur : DEC-MEC

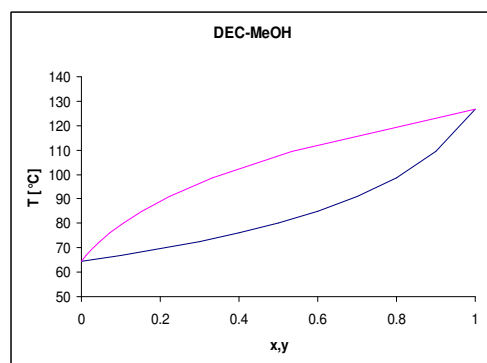


FIG. A.4 – Composition phases liquide et vapeur : DEC-MeOH

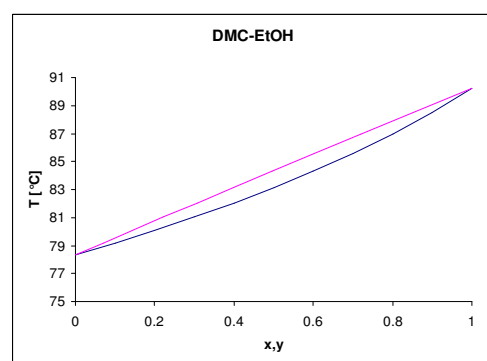


FIG. A.5 – Composition phases liquide et vapeur : DMC-EtOH

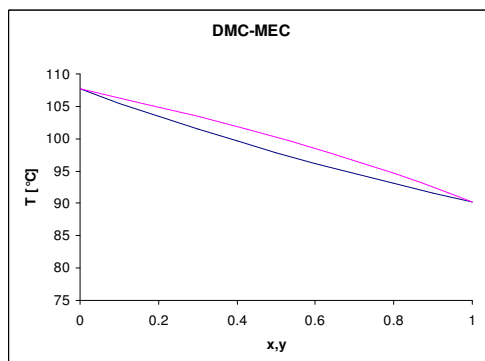


FIG. A.6 – Composition phases liquide et vapeur : DMC-MEC

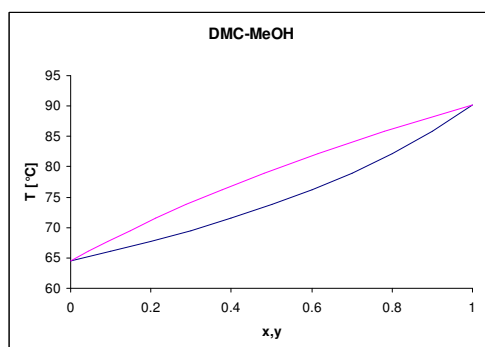


FIG. A.7 – Composition phases liquide et vapeur : DMC-MeOH

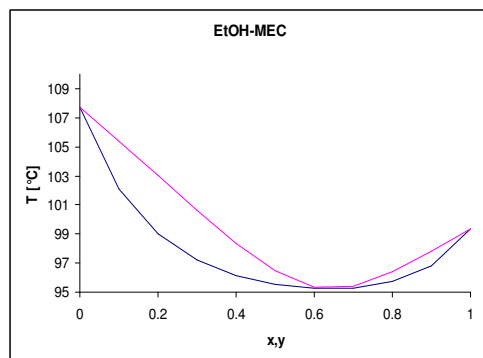


FIG. A.8 – Composition phases liquide et vapeur : EtOH-MEC

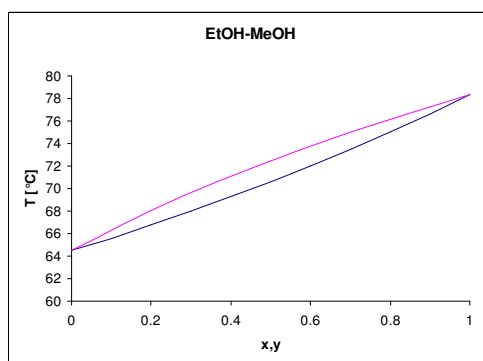


FIG. A.9 – Composition phases liquide et vapeur : EtOH-MeOH

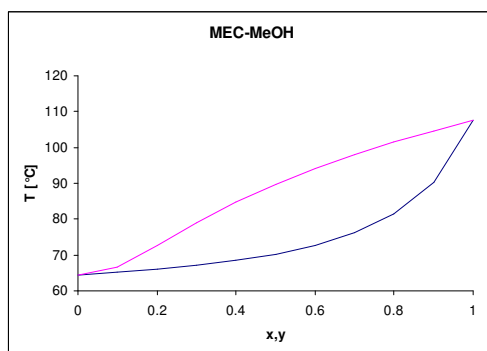


FIG. A.10 – Composition phases liquide et vapeur : MEC-MeOH

Annexe B

Etalonnage

TAB. B.1 – Données d'étalonnage utilisées pour la détermination des coefficients de proportionnalité de DMC et EtOH

échantillon	injection	<i>DMC</i>		<i>EtOH</i>	
		m_i/m_e	A_i/A_e	m_i/m_e	A_i/A_e
1	1	4,785	1,521	9,870	8,000
	2	4,785	1,511	9,870	8,020
	3	4,785	1,586	9,870	8,255
2	1	3,604	1,106	9,872	7,999
	2	3,604	1,165	9,872	8,268
	3	3,604	1,130	9,872	8,163
3	1	2,597	0,835	9,508	7,823
	2	2,597	0,860	9,508	7,963
	3	2,597	0,836	9,508	7,782
4	1	2,512	0,790	8,544	6,771
	2	2,512	0,843	8,544	7,105
	3	2,512	0,840	8,544	7,067
5	1	1,041	0,325	7,453	6,077
	2	1,041	0,330	7,453	6,078
	3	1,041	0,360	7,453	6,484
6	1	0,957	0,307	6,148	5,126
	2	0,957	0,331	6,148	5,385
7	1	0,168	0,049	3,062	2,548
	2	0,168	0,056	3,062	2,566

TAB. B.2 – Données d'étalonnage utilisées pour la détermination des coefficients de proportionnalité de MeOH et DEC

échantillon	injection	<i>MeOH</i>		<i>DEC</i>	
		m_i/m_e	A_i/A_e	m_i/m_e	A_i/A_e
1	1	0,000	0,000	0,000	0,000
	2	0,000	0,000	0,000	0,000
	3	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1	0,416	0,262	1,545	0,952
	2	0,416	0,270	1,545	0,975
	3	0,416	0,261	1,545	0,972
3	1	0,937	0,592	3,538	2,168
	2	0,937	0,633	3,538	2,173
	3	0,937	0,591	3,538	2,186
4	1	1,652	0,992	2,669	1,772
	2	1,652	1,091	2,669	1,723
	3	1,652	1,068	2,669	1,742
5	1	1,451	0,917	5,299	3,266
	2	1,451	0,930	5,299	3,265
	3	1,451	1,040	5,299	3,192
6	1	1,226	0,812	4,492	2,741
	2	1,226	0,892	4,492	2,673
7	1	0,998	0,653	11,537	6,613
	2	0,998	0,661	11,537	6,698

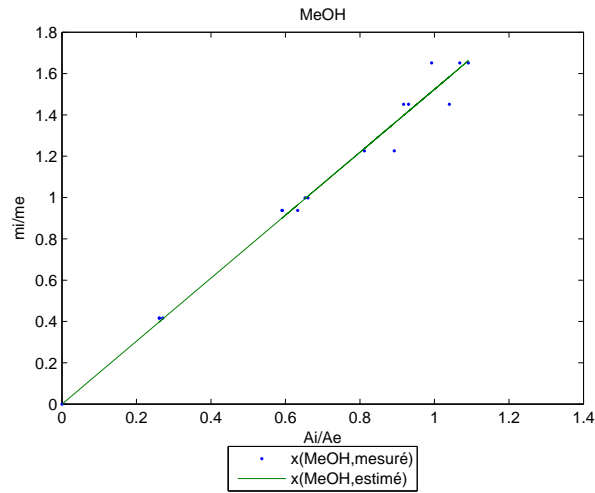


FIG. B.1 – Détermination des coefficients de proportionnalité du MeOH

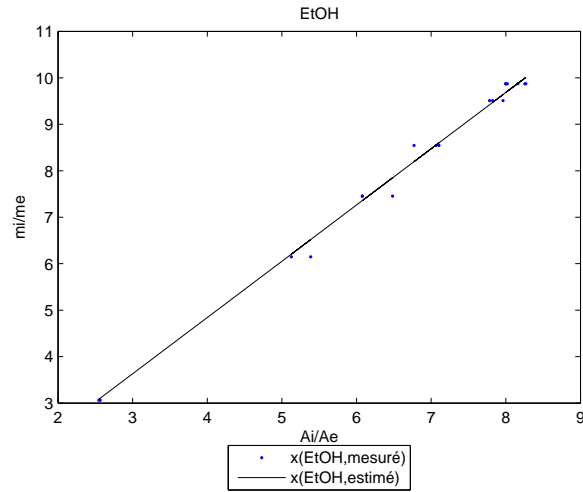


FIG. B.2 – Détermination des coefficients de proportionnalité de l'EtOH

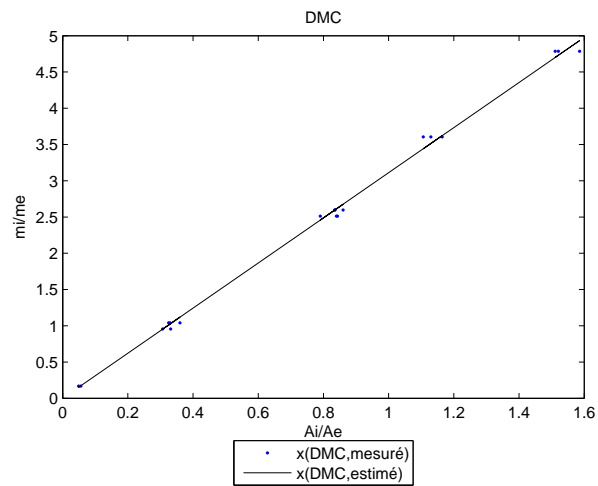


FIG. B.3 – Détermination des coefficients de proportionnalité du DMC

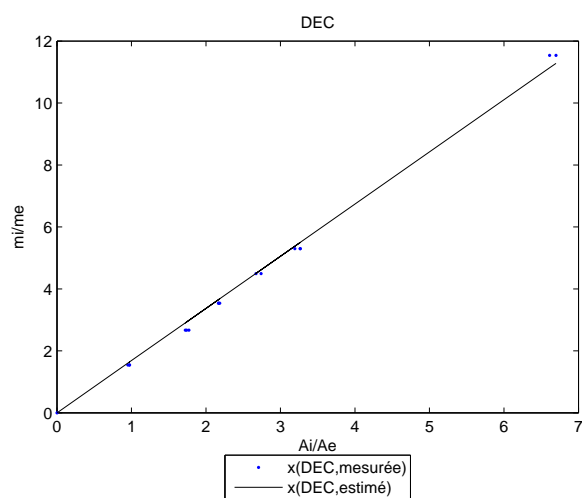


FIG. B.4 – Détermination des coefficients de proportionnalité du DEC

Annexe C

Résultats expérimentaux

TAB. C.1 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #1

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 65C$ #1	0	0,206	0,794	0,000	0,000
	41	0,097	0,688	0,120	0,013
	78	0,063	0,624	0,157	0,025
	114	0,046	0,594	0,197	0,042
	237	0,032	0,565	0,235	0,066
	268	0,029	0,554	0,223	0,074
	345	0,027	0,538	0,223	0,080
	367	0,029	0,510	0,213	0,087
	1338	0,022	0,545	0,208	0,104

TAB. C.2 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #2

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 68C$ #2	0	0,196	0,804	0,000	0,000
	29	0,152	0,736	0,035	0,000
	72	0,124	0,708	0,068	0,004
	124	0,105	0,730	0,095	0,009
	178	0,083	0,645	0,114	0,012
	245	0,071	0,661	0,135	0,019
	305	0,060	0,633	0,149	0,025
	435	0,045	0,584	0,168	0,032
	1473	0,019	0,553	0,203	0,088

TAB. C.3 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #3

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 65C$ #3	0	0,2010	0,7990	0,0000	0,0000
	32	0,125	0,726	0,076	0,006
	68	0,093	0,683	0,104	0,011
	118	0,070	0,690	0,125	0,021
	188	0,061	0,653	0,151	0,026
	254	0,049	0,574	0,163	0,023
	309	0,046	0,607	0,167	0,031
	371	0,040	0,582	0,175	0,033
	416	0,037	0,579	0,174	0,038
	1451	0,017	0,585	0,142	0,102

TAB. C.4 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #4

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 60C$ #4	0	0,19676	0,80324	0	0
	27	0,113	0,685	0,085	0,006
	55	0,080	0,678	0,132	0,017
	109	0,053	0,597	0,170	0,027
	169	0,040	0,568	0,186	0,041
	227	0,035	0,603	0,201	0,053
	303	0,029	0,557	0,205	0,051
	366	0,028	0,566	0,212	0,059
	428	0,025	0,515	0,203	0,054
	1520	0,017	0,559	0,170	0,110

TAB. C.5 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #5

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 58C$ #5	0	0,192	0,808	0,000	0,000
	29	0,124	0,685	0,058	0,006
	78	0,070	0,628	0,121	0,021
	144	0,048	0,611	0,154	0,036
	210	0,038	0,576	0,169	0,045
	277	0,034	0,576	0,182	0,054
	321	0,031	0,568	0,186	0,061
	403	0,028	0,561	0,192	0,067
	1528	0,017	0,542	0,167	0,113
	1558	0,018	0,561	0,172	0,119

TAB. C.6 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #6

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 68C$ #6	0	0,195	0,805	0,000	0,000
	38	0,125	0,698	0,059	0,004
	88	0,090	0,659	0,095	0,013
	135	0,067	0,629	0,129	0,022
	207	0,051	0,603	0,146	0,031
	273	0,043	0,604	0,160	0,041
	333	0,035	0,583	0,167	0,047
	410	0,031	0,579	0,175	0,056
	442	0,029	0,581	0,182	0,060
	1383	0,014	0,600	0,139	0,133
	1473	0,013	0,597	0,135	0,135

TAB. C.7 – Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #7

	$t(min)$	x_{DMC}	x_{EtOH}	x_{MeOH}	x_{DEC}
$T = 40C$ #7	0	0,194	0,806	0,000	0,000
	31	0,160	0,739	0,021	0,000
	70	0,114	0,690	0,072	0,007
	132	0,079	0,646	0,118	0,017
	192	0,055	0,613	0,151	0,028
	253	0,045	0,585	0,167	0,038
	347	0,036	0,580	0,184	0,047
	403	0,033	0,575	0,190	0,054
	439	0,032	0,564	0,193	0,056
	1358	0,024	0,540	0,211	0,084
	1411	0,023	0,538	0,209	0,084

Annexe D

Estimation des paramètres utilisée pour des simulations

Pour les simulations les paramètres du cas de base ont été estimés en utilisant les résultats de l'étude de faisabilité et un débit de vapeur de 100 mol/h (V_2) a été choisi dans la partie inférieure de la colonne avec un bac intermédiaire.

La chaleur échangée du bouilleur doit être plus grande que le produit de la chaleur de vaporisation et de débit de vapeur : $Q_{bouilleur} = h_{vap} \cdot 100 \text{ mol/h}$. La chaleur de vaporisation a été calculé pour un bouilleur dans laquelle $x_{bouilleur} = [0.20.20.20.20.2]$. Le débit de soutirage du produit pied et du distillat, le débit du vapeur dans la section supérieure, les débits de l'alimentation et le chaleur échangé dans le bac intermédiaire peuvent être calculés selon les équations suivantes :

$$W = \frac{V_2}{S} \quad (\text{D.1})$$

$$L_2 = W - F_w + V_2 = W + \frac{V_2}{\frac{F_w}{L_2} + 1} \quad (\text{D.2})$$

$$D = \frac{D}{W} \cdot W \quad (\text{D.3})$$

$$V_1 = D \cdot (R + 1) \quad (\text{D.4})$$

$$F_d(\text{EtOH}) = F_d/V_1 \cdot V_1 \quad (\text{D.5})$$

$$F_w(\text{etOH}) = \frac{F_w}{L_2} L_2 \frac{1}{1 + \frac{F_w}{L_2}} \quad (\text{D.6})$$

$$Q_1 = Q_2 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \quad (\text{D.7})$$

La rétention du bac intermédiaire et condenseur est respectivement 100 fois plus grand, la rétention du condenseur est deux fois plus grand que celle d'une étage dont la rétention est choisi à 30 cm^3 . La rétention minimal du bouilleur est calculé comme suivante :

$$H_{\text{bouilleur}} = (N - 2) \cdot H_{\text{etage}} + H_{\text{bac}} + H_{\text{condenseur}} = 67 \cdot 30 + 3000 + 60 = 5070 \quad (\text{D.8})$$

La première simulation a été réalisée avec les données calculées et présentés D.1 ci-dessus, puis les valeurs des débits de l'alimentation (F_d et F_w) ont été changés pour que les taux d'alimentation soit les mêmes que dans le cas de l'étude de faisabilité. Ensuite la valeur de débit du liquide quittant le bac intermédiaire (L_2) a été modifié pour que le niveau du bouilleur soit constant au cours de chaque étape.

TAB. D.1 – L'estimation des paramètres d'opération du cas de base :

Paramètre	Valeur estimé
V_2	100 mol/h=0.0278 mol/s
W	0.002778 mol/s
L_2	0.023504 mol/s
D	0.027778 mol/s
V_1	0.166667 mol/s
$F_d(\text{EtOH})$	0.033333 mol/s
$F_w(\text{EtOH})$	0.005424 mol/s
Q_1	5179.277 mol/s

Annexe E

Résultats des simulations

- $n_{MeOH,t=0}$, $n_{DMC,t=0}$, $n_{EtOH,t=0}$: La quantité de MeOH, de DMC, et d'EtOH dans la colonne après l'étape de démarrage.
- n_{DEC} , n_{MeOH} , $n_{DEC,sum}$, $n_{MeOH,sum}$: La quantité de DEC et MeOH produite et collectée dans la recette de produit en pied et celle de distillat à la fin de l'étape 3 (à la fin de la production simultanée) et pendant la durée totale du processus.
- $n_{entraîneur}$, $n_{entraîneur,sum}$: La quantité de l'entraîneur utilisée à la fin de l'étape 3 et pendant la durée totale du processus.
- $n_{DEC,colonne}$, $n_{MeOH,colonne}$, $n_{DEC,colonne,sum}$, $n_{MeOH,colonne,sum}$: La quantité de DEC et MeOH resté dans la colonne à la fin de l'étape 3 et pendant la durée totale du processus.
- S, F/V, F/L : La valeur moyenne du taux de rebouillage, et des taux d'alimentation.
- $T_{produitpied}$, $T_{distillat}$, $T_{simultaneous}$: La durée totale de la production du produit en pied, de la production du distillat et de la production simultaneous.
- $purete_{MeOH}$, $purete_{DEC}$, $purete_{MeOH,sum}$, $purete_{DEC,sum}$: La pureté du MeOH et DEC dans le bac de recette du distillat et du produit pied à la fin de la production simultanée et pendant la durée totale du processus.
- $Q_{démarrage}$, Q : La chaleur fournie pendant l'étape de démarrage et pendant les autres étapes du processus.
- MER, MER_{sum} : Le taux de mélange/entraîneur pendant la production simultanée et pendant le procédé total (dénnoté par sum), c-à-d, le taux de mélange à séparer et la quantité de l'entraîneur appliqué([57]). La valeur de MER nous informe de la quantité relatif de l'entraîneur qui est nécessaire pour la production actuelle. Si la valeur est proche de 0.5, qui signifie que l'alimentation ou bien la quantité d'EtOH est proche de la quantité stoechiométrique c-à-d le procédé est equimolaire, comme l'entraîneur appliqué est l'une de réagent. Si la valeur de MER est plus grande que 0.5, cela signifie

qu'il n'y a pas d'assez d'EtOH dans le système de point de vue des réactions et s'il est moins que 0.5, trop d'EtOH est alimenté dans la colonne.

$$MER = \frac{n_{DMC,t=0}}{n_{EtOH,t=0} + n_{entraîneur}} \quad (E.1)$$

- X_{DMC} , $X_{DMC,sum}$: La conversion atteinte du DMC à la fin de l'étape de production simultanée et pendant la durée totale du processus au sein de la colonne. La conversion montre combien DMC a converti en DEC au cours de procédé. Elle montre la progression de la réaction au sein de la colonne.

$$X = \frac{n_{DEC,reservoir} + n_{DEC,colonne}}{n_{DMC,t=0}} \quad (E.2)$$

- $X_{DMC,theorique}$, $X_{DMC,theorique,sum}$: Dans tous les cas la conversion théorique est aussi calculée. La conversion théorique est la conversion dans un réacteur continûment agité afin de comparer l'efficacité de la distillation réactive et les réactions simple au point de vue du déroulement de la réaction. La conversion théorique de réaction consécutives est calculé de la quantité initiale en utilisant les équilibres chimiques.

Au début les quantités des composants sont les suivantes selon le premier équation chimique :

$$n_{DMC,t=0} = n_2, n_{EtOH,t=0} = n_3, n_{MEC,t=0} = 0, n_{MeOH,t=0} = n_5$$

En équilibre cela change comme suivante :

$$n_{DMC,eq} = n_2 - X, n_{EtOH,eq} = n_3 - X, n_{MEC,eq} = X, n_{MeOH,eq} = n_5 + X$$

Dans la deuxième équation les quantités des composantes sont les suivantes :

$$n_{MEC,t=0} = X, n_{EtOH,t=0} = n_3 - X, n_{DEC,t=0} = 0, n_{MeOH,t=0} = n_5 + X$$

En équilibre cela change comme suivante :

$$n_{MEC,eq} = X - Y, n_{EtOH,eq} = n_3 - X - Y, n_{DEC,eq} = Y, n_{MeOH,eq} = n_5 + X + Y$$

Ainsi les équations des équilibres chimique peuvent être écrites avec les équation(E.3)-(E.4)

$$K_1 = \frac{X(n_5 + X)}{(n_2 - X)n_3} \quad (E.3)$$

$$K_2 = \frac{Y(n_5 + X + Y)}{(X - Y)(n_3 - X - Y)} \quad (E.4)$$

Dans ces deux équations il y deux inconnues : X et Y, ainsi la quantité des constituants en équilibres peuvent être calculé en résolvant le système des équations (E.3)-(E.4).

- η_{DEC} and $\eta_{MeOH}, \eta_{DEC,sum}$ and $\eta_{MeOH,sum}$: Le taux de récupération du DEC et du MeOH à la fin de la production simultanée et pendant le procédé total (dénoté par sum). Le taux de récupération du DEC et du MeOH nous informe la quantité relative des produits retirés et de la conversion (X) atteinte au sein de la colonne. Ce paramètre démontre combien de produit peut être retiré des composants convertis.

$$\eta(DEC) = \frac{n_{DEC,reservoir}}{n_{DEC,reservoir} + n_{DEC,colonne}} \quad (E.5)$$

$$\eta(MeOH) = \frac{n_{MeOH,reservoir}}{n_{MeOH,reservoir} + n_{MeOH,colonne}} \quad (E.6)$$

TAB. E.1 – Les résultats des simulations des effets du taux de reflux

R	10	15	50	300
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	231.686	231.686	231.686
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473
n_{DEC}	3.9691	3.9671	3.9668	3.9670
n_{MeOH}	22.7638	15.6730	4.9229	0.8343
$n_{DEC,sum}$	5.2004	5.1984	5.1981	5.1983
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	23.8370	7.3498	1.2363
$n_{entraîneur}$	56.0101	55.9818	55.9778	55.9797
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	148.9071	147.3418	146.7262
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	2.4655	2.4054	2.3774
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	3.0105	2.8206	2.7480
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	236.7302	246.8329	250.6335
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	233.9118	248.7204	254.1390
pr_{DEC}	0.0994	0.0993	0.0993	0.0993
pr_{MeOH}	0.2850	0.1962	0.0616	0.0104
MER	0.4636	0.4637	0.4638	0.4637
η_{DEC}	0.6156	0.6167	0.6225	0.6253
η_{MeOH}	0.0902	0.0621	0.0196	0.0033
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1302	0.1301	0.1301
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	0.2984	0.0920	0.0155
MER_{sum}	0.2220	0.2231	0.2250	0.2258
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.6333	0.6482	0.6542
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.0925	0.0287	0.0048
X_{DMC}	18.57%	18.54%	18.39%	18.32%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	21.77%	21.17%	20.94%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	2.68%	2.68%	2.68%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	7.81%	7.72%	7.69%
S	9.9780	9.9760	9.9749	9.9787
F/V	0.1922	0.1911	0.1899	0.1895
F/L	0.2909	0.2918	0.2917	0.2909
$T_{produitpiéd}$	31.1833	31.1667	31.1667	31.1667
$T_{distillation}$	36.5333	36.1500	35.4833	35.2333
$T_{simultaneous}$	23.8000	23.7833	23.7833	23.7833
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9643	0.9656	0.9587
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9646	0.9642	0.9542
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7827	0.7877	0.7898
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0349	0.0353	0.0354
PER_{MeOH}	0.4064	0.2800	0.0879	0.0149
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.1601	0.0499	0.0084
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3096.98	3103.87	3117.25	3123.27
$EQ_{MeOH,sum}$	648.94	945.69	3033.25	17956.86
EQ_{DEC}	3449.17	3449.30	3449.49	3449.40
EQ_{MeOH}	513.11	752.23	2439.64	14503.33

TAB. E.2 – Les résultats des simulations des effets du taux de rebouillage

S	10	20	30	100
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	231.686	231.686	231.686
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473
n_{DEC}	3.9691	6.0442	7.5833	1.01095
n_{MeOH}	22.7638	69.5611	130.8750	50.9248
$n_{DEC,sum}$	5.2004	6.6576	7.9921	6.5141
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	111.3920	182.0860	50.9248
$n_{entraîneur}$	56.0101	171.2010	322.3100	125.2846
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	338.0192	512.4260	965.6537
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	6.7157	13.8225	9.2507
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	10.8408	19.5355	32.1101
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	203.0977	160.3454	215.1363
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	174.6441	122.1764	41.1059
pr_{DEC}	0.0994	0.1513	0.1899	0.0253
pr_{MeOH}	0.2850	0.8708	1.6384	0.6375
MER	0.4636	0.1984	0.1133	0.2570
η_{DEC}	0.6156	0.4737	0.3543	0.0985
η_{MeOH}	0.0902	0.2551	0.4494	0.1914
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1667	0.2001	0.1631
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	1.3945	2.2794	0.6375
MER_{sum}	0.2220	0.1085	0.0736	0.0401
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.3805	0.2903	0.1687
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.3894	0.5985	0.5533
X_{DMC}	18.57%	32.65%	53.62%	25.68%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	46.90%	71.49%	95.89%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	9.10%	17.39%	6.45%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	18.20%	26.25%	41.41%
S	9.9780	20.0194	29.8440	97.7144
F/V	0.1922	0.1922	0.1924	0.1971
F/L	0.2909	0.2879	0.3281	0.3342
$T_{produitpied}$	31.1833	80.1167	144.3167	100.6000
$T_{distillation}$	36.5333	116.5000	190.6000	307.7367
$T_{simultaneous}$	23.8000	72.7333	136.9333	93.2167
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9499	0.9499	0.9500
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9969
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9500	0.9490	0.7580
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7665	0.8224	0.9500
PER_{DEC}	0.0709	0.0353	0.0235	0.0081
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0197	0.0156	0.0067
PER_{MeOH}	0.4064	0.4063	0.4061	0.4065
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.3295	0.3553	0.0527
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3096.98	5100.14	7308.95	19007.64
$EQ_{MeOH,sum}$	648.94	471.35	440.10	345.10
EQ_{DEC}	3449.17	5435.02	7523.01	43345.79
EQ_{MeOH}	513.11	324.84	330.20	122.14

ANNEXE

TAB. E.3 – Les résultats des simulations des effets de la chaleur fournie du bouilleur

Q_b	1026	1035	1040	1045	1048
$n_{MeOH,t=0}$	244.337	231.686	225.049	218.689	214.997
$n_{DMC,t=0}$	39.6562	39.9409	40.1102	40.2512	40.3422
$n_{EtOH,t=0}$	31.8888	30.1473	29.2411	28.3781	27.8794
n_{DEC}	3.8830	3.9691	4.0233	4.0809	4.1172
n_{MeOH}	22.2440	22.7638	23.0888	23.4345	23.6523
$n_{DEC,sum}$	4.9938	5.2004	5.3213	5.4439	5.5190
$n_{MeOH,sum}$	43.3829	34.9575	32.0739	29.8338	28.7183
$n_{entraîneur}$	54.7947	56.0101	56.7744	57.5872	58.0995
$n_{entraîneur,sum}$	170.3476	149.7864	142.8737	137.5590	134.9531
$n_{DEC,colonne}$	2.4398	2.4779	2.5172	2.5515	2.5837
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.5513	3.1003	2.9783	2.9028	2.8714
$n_{MeOH,colonne}$	242.0040	229.7178	224.1673	218.0554	214.5568
$n_{MeOH,colonne,sum}$	230.6302	223.9036	219.6038	214.8331	212.1341
pr_{DEC}	0.0979	0.0994	0.1003	0.1014	0.1021
pr_{MeOH}	0.2805	0.2850	0.2878	0.2911	0.2931
MER	0.4575	0.4636	0.4663	0.4682	0.4692
η_{DEC}	0.6141	0.6156	0.6151	0.6153	0.6144
η_{MeOH}	0.0842	0.0902	0.0934	0.0970	0.0993
$pr_{DEC,sum}$	0.1259	0.1302	0.1327	0.1352	0.1368
$pr_{MeOH,sum}$	0.5470	0.4376	0.3998	0.3706	0.3559
MER_{sum}	0.1961	0.2220	0.2330	0.2426	0.2478
$\eta_{DEC,sum}$	0.5844	0.6265	0.6411	0.6522	0.6578
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1583	0.1350	0.1274	0.1219	0.1192
X_{DMC}	18.12%	18.57%	18.88%	19.19%	19.40%
$X_{DMC,sum}$	23.94%	22.07%	21.52%	21.14%	20.97%
$X_{DMC,theorique}$	2.55%	2.69%	2.77%	2.86%	2.91%
$X_{DMC,theorique,sum}$	8.69%	7.86%	7.63%	7.47%	7.40%
S	9.8890	9.9780	10.0245	10.0735	10.1043
F/V	0.1925	0.1922	0.1921	0.1919	0.1918
F/L	0.2929	0.2909	0.2895	0.2894	0.2874
$T_{produitped}$	29.9333	31.1833	31.9000	32.6333	33.0833
$T_{distillation}$	45.3833	36.5333	33.5000	31.1333	29.9667
$T_{simultaneous}$	23.2667	23.8000	24.1167	24.4667	24.6833
$purete_{MeOH}$	0.9500	0.9502	0.9503	0.9504	0.9504
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9498	0.9501	0.9502	0.9503	0.9504
$purete_{DEC,sum}$	0.6842	0.7804	0.8209	0.8551	0.8732
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0293	0.0347	0.0372	0.0396	0.0409
PER_{MeOH}	0.4060	0.4064	0.4067	0.4069	0.4071
$PER_{MeOH,sum}$	0.2547	0.2534	0.2245	0.2169	0.2128
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6206	6215	6220	6225	6228
$EQ_{DEC,sum}$	2985.38	3096.98	3136.21	3164.67	3178.64
$EQ_{MeOH,sum}$	597.47	648.94	673.28	695.57	708.37
EQ_{DEC}	3541.31	3449.17	3400.09	3354.47	3328.30
EQ_{MeOH}	407.64	513.11	564.10	612.10	639.62

TAB. E.4 – Les résultats des simulations des effets de la chaleur fournie du bac intermédiaire

Q_{mvc}	5180	5500	6000	6500	7000
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	232.097	232.705	233.276	233.819
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.801	39.604	39.4075	39.2193
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.0436	29.8882	29.7427	29.6096
n_{DEC}	3.9691	3.9289	3.6340	2.8927	0.8057
n_{MeOH}	22.7638	23.7089	23.6245	20.1557	5.9950
$n_{DEC,sum}$	5.2004	5.1950	5.1643	5.0953	4.9447
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	36.9284	38.7778	37.9519	29.2618
$n_{entraîneur}$	56.0101	55.4430	51.2809	40.8206	11.3691
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	150.8891	154.1821	160.6905	179.0204
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	2.5252	2.6071	2.7257	2.9720
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	3.1819	3.3294	3.5325	3.9331
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	229.7988	230.1178	234.4194	249.4727
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	222.3194	221.4776	223.8093	233.4923
pr_{DEC}	0.0994	0.0987	0.0918	0.0734	0.0205
pr_{MeOH}	0.2850	0.2978	0.2983	0.2557	0.0764
MER	0.4636	0.4656	0.4879	0.5585	0.9571
η_{DEC}	0.6156	0.6087	0.5823	0.5149	0.2133
η_{MeOH}	0.0902	0.0935	0.0931	0.0792	0.0235
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1305	0.1304	0.1293	0.1261
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	0.4639	0.4896	0.4815	0.3731
MER_{sum}	0.2220	0.2200	0.2152	0.2069	0.1880
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.6202	0.6080	0.5906	0.5570
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.1424	0.1490	0.1450	0.1114
X_{DMC}	18.57%	18.74%	18.97%	19.20%	19.56%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	22.41%	22.94%	23.59%	24.80%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	2.65%	2.44%	1.94%	0.76%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	7.91%	8.09%	8.44%	9.48%
S	9.9780	9.9770	9.9748	9.9699	8.9929
F/V	0.1922	0.1823	0.1686	0.1569	0.1465
F/L	0.2909	0.2878	0.2851	0.2749	0.2710
$T_{produit\text{ pied}}$	31.1833	31.1333	30.9667	30.5500	29.6500
$T_{distillation}$	36.5333	36.6833	35.7667	32.6667	23.6000
$T_{simultaneous}$	23.8000	23.5500	21.8000	17.3500	4.8333
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9545	0.9577	0.9587	0.9581
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9544	0.9573	0.9575	0.9573
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7768	0.7683	0.7535	0.7175
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0344	0.0335	0.0317	0.0276
PER_{MeOH}	0.4064	0.4276	0.4607	0.4938	0.5273
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.2447	0.2515	0.2362	0.1635
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6535	7035	7535	8035
$EQ_{DEC,sum}$	23874.42	25029.23	26988.80	29170.08	32271.35
$EQ_{MeOH,sum}$	3096.98	3235.24	3448.91	3655.91	3829.00
EQ_{DEC}	513.11	507.47	514.49	554.38	747.44
EQ_{MeOH}	2448.75	2537.86	2662.24	2750.62	2708.57

ANNEXE

TAB. E.5 – Les résultats des simulations des effets du débit d'alimentation supérieure

F_d	0.015	0.016	0.018	0.02	0.03	0.0324
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	231.686	231.686	231.686	231.686	231.686
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473
n_{DEC}	4.0001	3.9982	3.9943	3.9906	3.9730	3.9691
n_{MeOH}	22.9911	22.9802	22.9560	22.9321	22.8013	22.7638
$n_{DEC,sum}$	5.2314	5.2295	5.2256	5.2219	5.2044	5.2004
$n_{MeOH,sum}$	24.2645	26.2910	32.1896	34.3277	34.8803	34.9575
$n_{entraîneur}$	31.4106	32.8342	35.6759	38.5132	52.6356	56.0101
$n_{entraîneur,sum}$	96.9441	101.3558	113.8078	121.4287	144.2873	149.7864
$n_{DEC,colonne}$	2.0219	2.0502	2.1081	2.1619	2.4253	2.4779
$n_{DEC,colonne,sum}$	2.0385	2.0993	2.2842	2.4444	2.9830	3.1003
$n_{MeOH,colonne}$	227.0131	226.9844	227.2600	227.5116	229.8375	229.7178
$n_{MeOH,colonne,sum}$	226.2183	224.8428	221.6089	220.8226	223.1418	223.9036
pr_{DEC}	0.1001	0.1001	0.1000	0.0999	0.0995	0.0994
pr_{MeOH}	0.2878	0.2877	0.2874	0.2871	0.2854	0.2850
MER	0.6488	0.6342	0.6068	0.5817	0.4825	0.4636
η_{DEC}	0.6642	0.6610	0.6545	0.6486	0.6209	0.6156
η_{MeOH}	0.0920	0.0919	0.0917	0.0916	0.0903	0.0902
$pr_{DEC,sum}$	0.1310	0.1309	0.1308	0.1307	0.1303	0.1302
$pr_{MeOH,sum}$	0.3038	0.3291	0.4030	0.4297	0.4366	0.4376
MER_{sum}	0.3143	0.3037	0.2775	0.2635	0.2290	0.2220
$\eta_{DEC,sum}$	0.7196	0.7136	0.6958	0.6811	0.6357	0.6265
$\eta_{MeOH,sum}$	0.0969	0.1047	0.1268	0.1345	0.1352	0.1350
X_{DMC}	17.51%	17.57%	17.71%	17.83%	18.45%	18.57%
$X_{DMC,sum}$	17.78%	18.28%	19.71%	20.43%	21.79%	22.07%
$X_{DMC,theorique}$	1.55%	1.61%	1.73%	1.86%	2.52%	2.69%
$X_{DMC,theorique,sum}$	4.85%	5.10%	5.80%	6.23%	7.55%	7.86%
S	9.9787	9.9757	9.9783	9.9764	9.9751	9.9780
F/V	0.0871	0.0930	0.1049	0.1168	0.1774	0.1922
F/L	0.2923	0.2921	0.2913	0.2921	0.2920	0.2909
$T_{produit\text{ pied}}$	31.3667	31.3500	31.3333	31.3000	31.2000	31.1833
$T_{distillation}$	25.3000	27.4167	33.5667	35.8000	36.4167	36.5333
$T_{simultaneous}$	23.9833	23.9667	23.9500	23.9167	23.8167	23.8000
$purete_{MeOH}$	0.9515	0.9533	0.9564	0.9587	0.9557	0.9502
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9531	0.9557	0.9501
$purete_{DEC,sum}$	0.9284	0.8963	0.8182	0.7934	0.7826	0.7804
PER_{DEC}	0.1273	0.1218	0.1120	0.1036	0.0755	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0540	0.0516	0.0459	0.0430	0.0361	0.0347
PER_{MeOH}	0.7320	0.6999 ²⁰⁸	0.6435	0.5954	0.4332	0.4064
$PER_{MeOH,sum}$	0.2503	0.2594	0.2828	0.2827	0.2417	0.2334
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Q_{6215}	6215	6215	6215	6215	6215	
$EQ_{DEC,sum}$	3392.15	3322.24	3159.10	3111.47	3098.65	3096.98
$EQ_{MeOH,sum}$	762.29	733.55	670.38	652.88	649.13	648.94
EQ_{DEC}	3441.82	3441.85	3443.22	3443.33	3447.76	3449.17
EQ_{MeOH}	742.05	684.62	558.97	523.79	514.43	513.11

TAB. E.6 – Les résultats des simulations des effets du débit d'alimentation inférieure

F_w	0.00683	0.01	0.015	0.02
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	231.686	231.686	231.686
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.9409	39.9409	39.9409
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.1473	30.1473	30.1473
n_{DEC}	3.9691	3.3745	2.739	1.1539
n_{MeOH}	22.7638	19.3698	15.74	6.6628
$n_{DEC,sum}$	5.2004	4.6058	3.970	2.3852
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	57.4136	141.124	138.7190
$n_{entraîneur}$	56.0101	51.4665	46.697	21.7492
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	216.3698	444.799	519.6465
$n_{DEC,colonne}$	2.48	2.60	2.67	3.26
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.10	5.35	17.05	17.85
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	231.9176	233.8209	237.2121
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	210.9648	152.6915	155.2749
pr_{DEC}	0.0994	0.0845	0.0686	0.0289
pr_{MeOH}	0.2850	0.2425	0.1970	0.0834
MER	0.4636	0.4894	0.5198	0.7696
η_{DEC}	0.6156	0.5652	0.5067	0.2613
η_{MeOH}	0.0902	0.0771	0.0631	0.0273
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1153	0.0994	0.0597
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	0.7187	1.7667	1.7366
MER_{sum}	0.2220	0.1620	0.0841	0.0726
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.4624	0.1889	0.1178
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.2139	0.4803	0.4718
X_{DMC}	18.57%	17.45%	16.12%	13.84%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	28.20%	65.94%	56.41%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	2.46%	2.23%	1.16%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	11.67%	23.30%	26.55%
S	9.9780	9.9758	9.9770	9.9757
F/V	0.1922	0.19215	0.1920	0.1917
F/L	0.2909	0.4736	0.8670	0.9950
$T_{produitpied}$	31.18	27.62	23.8	14.30
$T_{distillation}$	36.53	59.97	147.55	144.98
$T_{simultaneous}$	23.80	20.23	16.42	6.92
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9503	0.9505	0.9501
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.5260	0.1988	0.1839
PER_{DEC}	0.0709	0.0656	0.0586	0.0531
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0213	0.0089	0.0046
PER_{MeOH}	0.4064	0.3764	0.3371	0.3063
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.2653	0.3173	0.2669
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3035.04	2796.94	1372.33	1644.51
$EQ_{MeOH,sum}$	635.96	547.32	454.09	301.30
EQ_{DEC}	3180.27	3605.73	3824.58	6313.81
EQ_{MeOH}	473.11	289.25	107.59	108.56

ANNEXE

TAB. E.7 – Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation supérieure

n_1	8	9	10
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	231.936	232.178
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	39.8525	39.78
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.0766	30.0119
n_{DEC}	3.9691	3.2464	1.4813
n_{MeOH}	22.7638	18.6551	8.5284
$n_{DEC,sum}$	5.2004	5.1302	4.9917
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	31.9095	24.4955
$n_{entraîneur}$	56.0101	45.8119	20.9029
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	155.5113	170.4962
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	2.5767	2.7964
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	3.2466	3.5802
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	234.4155	244.7148
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	227.3051	235.6977
pr_{DEC}	0.0994	0.0815	0.0372
pr_{MeOH}	0.2850	0.2341	0.1072
MER	0.4636	0.5251	0.7813
η_{DEC}	0.6156	0.5575	0.3463
η_{MeOH}	0.0902	0.0737	0.0337
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1287	0.1255
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	0.4003	0.3079
MER_{sum}	0.2220	0.2147	0.1984
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.6124	0.5823
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.1231	0.0941
X_{DMC}	18.57%	18.70%	18.95%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	22.47%	23.39%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	2.19%	1.12%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	8.19%	9.04%
S	9.9780	9.9735	9.4590
F/V	0.1922	0.1910	0.1918
F/L	0.2909	0.2897	0.2716
$T_{produitpiéd}$	31.1833	30.7667	29.9167
$T_{distillation}$	36.5333	33.2833	25.5000
$T_{simultaneous}$	23.8000	19.4667	8.8667
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9630	0.9689
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9633	0.9726
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7678	0.7372
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0330	0.0293
PER_{MeOH}	0.4064	0.4072	0.4080
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.2052	0.1437
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000
Q_{6215}	6215	6215	
$EQ_{DEC,sum}$	3096.98	3084.17	3048.32
$EQ_{MeOH,sum}$	648.94	718.72	966.45
EQ_{DEC}	3449.17	3466.06	3500.01
EQ_{MeOH}	513.11	557.26	713.23

TAB. E.8 – Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation inférieure

n_2	57	58	60	62
$n_{MeOH,t=0}$	246.654	231.686	201.248	173.388
$n_{DMC,t=0}$	39.6009	39.9409	40.7874	41.704
$n_{EtOH,t=0}$	32.3214	30.1473	25.9537	22.3269
n_{DEC}	4.0888	3.9691	3.6869	3.3943
n_{MeOH}	23.4512	22.7638	21.1429	19.4610
$n_{DEC,sum}$	5.1777	5.2004	5.2352	5.2517
$n_{MeOH,sum}$	32.4365	34.9575	41.1235	49.1665
$n_{entraîneur}$	57.6985	56.0101	52.0275	47.8983
$n_{entraîneur,sum}$	143.2603	149.7864	166.2270	187.6237
$n_{DEC,colonne}$	2.2723	2.4779	2.9839	3.5515
$n_{DEC,colonne,sum}$	2.7026	3.1003	4.1756	5.7307
$n_{MeOH,colonne}$	243.5745	229.7178	203.9450	180.4321
$n_{MeOH,colonne,sum}$	238.4615	223.9036	193.5103	165.9702
pr_{DEC}	0.1032	0.0994	0.0904	0.0814
pr_{MeOH}	0.2961	0.2850	0.2592	0.2333
MER	0.4399	0.4636	0.5230	0.5939
η_{DEC}	0.6428	0.6156	0.5527	0.4887
η_{MeOH}	0.0878	0.0902	0.0939	0.0974
$pr_{DEC,sum}$	0.1307	0.1302	0.1284	0.1259
$pr_{MeOH,sum}$	0.4095	0.4376	0.5041	0.5895
MER_{sum}	0.2255	0.2220	0.2122	0.1986
$\eta_{DEC,sum}$	0.6570	0.6265	0.5563	0.4782
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1197	0.1350	0.1753	0.2285
X_{DMC}	18.16%	18.57%	19.51%	20.48%
$X_{DMC,sum}$	20.58%	22.07%	26.04%	31.60%
$X_{DMC,theorique}$	2.68%	2.69%	2.68%	2.65%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.15%	7.86%	9.75%	12.31%
S	9.9766	9.9780	9.9646	9.9333
F/V	0.1922	0.1922	0.1923	0.1924
F/L	0.2811	0.2909	0.2918	0.3071
$T_{produitpied}$	31.0500	31.1833	31.3833	31.5000
$T_{distillation}$	33.9000	36.5333	42.9833	51.4000
$T_{simultaneous}$	24.5167	23.8000	22.1000	20.3500
$purete_{MeOH}$	0.950107	0.950196	0.950312	0.950362
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9500	0.9501	0.9501	0.9500
$purete_{DEC,sum}$	0.8077	0.7804	0.7392	0.7139
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0361	0.0347	0.0315	0.0280
PER_{MeOH}	0.4064	0.4064	0.4064	0.4063
$PER_{MeOH,sum}$	0.2264	0.2334	0.2474	0.2620
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3213.09	3096.98	2893.77	2735.88
$EQ_{MeOH,sum}$	667.95	648.94	613.45	580.47
EQ_{DEC}	3508.71	3449.17	3331.30	3229.69
EQ_{MeOH}	560.08	513.11	424.09	344.98

ANNEXE

TAB. E.9 – Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation inférieure

n_2	63	64	65	66	68
$n_{MeOH,t=0}$	161,636	151,922	144,082	137,827	130,38
$n_{DMC,t=0}$	42,1027	42,4553	42,7437	42,9756	43,253
$n_{EtOH,t=0}$	20,8448	19,634	18,6661	17,8998	16,997
n_{DEC}	3,2537	3,1205	2,9881	2,8516	2,5699
n_{MeOH}	18,6532	17,8870	17,1250	16,3397	14,7189
$n_{DEC,sum}$	5,2377	5,2139	5,1697	5,1035	4,9053
$n_{MeOH,sum}$	53,4221	57,6201	57,9898	55,0818	51,4225
$n_{entraîneur}$	45,9153	44,0354	42,1666	40,2402	36,2649
$n_{entraîneur,sum}$	198,7073	209,6517	211,0557	204,2850	195,7392
$n_{DEC,colonne}$	3,8193	4,0587	4,2543	4,4077	4,5593
$n_{DEC,colonne,sum}$	6,5571	7,4394	7,8639	7,8213	7,7517
$n_{MeOH,colonne}$	170,8780	162,7365	156,4391	151,3136	145,6892
$n_{MeOH,colonne,sum}$	153,4439	143,1611	136,2787	133,1688	129,4795
pr_{DEC}	0,0773	0,0735	0,0699	0,0664	0,0594
pr_{MeOH}	0,2215	0,2107	0,2003	0,1901	0,1701
MER	0,6307	0,6668	0,7026	0,7392	0,8121
η_{DEC}	0,4600	0,4347	0,4126	0,3928	0,3605
η_{MeOH}	0,0984	0,0990	0,0987	0,0975	0,0918
$pr_{DEC,sum}$	0,1244	0,1228	0,1209	0,1188	0,1134
$pr_{MeOH,sum}$	0,6344	0,6786	0,6783	0,6408	0,5944
MER_{sum}	0,1918	0,1852	0,1861	0,1934	0,2033
$\eta_{DEC,sum}$	0,4441	0,4121	0,3966	0,3949	0,3876
$\eta_{MeOH,sum}$	0,2582	0,2870	0,2985	0,2926	0,2843
X_{DMC}	20,89%	21,23%	21,44%	21,54%	21,31%
X_{DMCsum}	34,54%	37,59%	38,91%	38,55%	38,06%
$X_{DMC,theorique}$	2,62%	2,58%	2,53%	2,45%	2,23%
$X_{DMC,theorique,sum}$	13,68%	15,03%	15,63%	15,54%	15,38%
S	9,6701	9,7310	9,6869	9,6754	9,1689
F/V	0,1922	0,1923	0,1923	0,1923	0,1924
F/L	0,2892	0,2944	0,2953	0,2980	0,3053
$T_{produitpie}$	31,4000	31,2667	31,0000	30,6000	29,4167
$T_{distillation}$	55,8667	60,2667	60,6500	57,6333	53,8000
$T_{simultaneous}$	19,5000	18,7167	17,9167	17,1000	15,4167
$purete_{MeOH}$	0,950373	0,950376	0,950375	0,950373	0,950378
$purete_{DEC}$	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
$purete_{MeOH,sum}$	0,950024	0,950007	0,95	0,95	0,95
$purete_{DEC,sum}$	0,706535	0,70156	0,712995	0,737068	0,770181
PER_{DEC}	0,0709	0,0709	0,0709	0,0709	0,0709
$PER_{DEC,sum}$	0,0264	0,0249	0,0245	0,0250	0,0251
PER_{MeOH}	0,4063	0,4062	0,4061	0,4061	0,4059
$PER_{MeOH,sum}$	0,2688	0,2748	0,2748	0,2696	0,2627
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	44,63468781	43,87272956	43,59289561	43,66776181	43,77317013
$EQ_{MeOH,sum}$	9,442931702	9,24752083	9,245724967	9,404751812	9,626820134
EQ_{DEC}	53,16079231	52,66899603	52,33767433	52,14392341	52,28696808
EQ_{MeOH}	5,212120234	4,765868594	4,665821834	4,831287134	4,987753253

TAB. E.10 – Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'enrichissement dans la partie supérieure de la colonne

N_{rect}	7	8	9
$n_{MeOH,t=0}$	230.314	233.024	234.391
$n_{DMC,t=0}$	39.7459	40.1709	40.3909
$n_{EtOH,t=0}$	30.0133	30.2859	30.4359
n_{DEC}	3.9691	3.2715	1.5375
n_{MeOH}	22.7638	18.7982	8.8518
$n_{DEC,sum}$	5.2004	5.1416	5.0118
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	32.2003	25.0478
$n_{entraîneur}$	56.0101	46.1652	21.6958
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	156.1402	171.5012
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	2.5827	2.8057
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	3.2568	3.5937
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	235.3070	246.8592
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	228.1480	237.7253
pr_{DEC}	0.0999	0.0814	0.0381
pr_{MeOH}	0.2864	0.2340	0.1096
MER	0.4620	0.5254	0.7748
η_{DEC}	0.6156	0.5588	0.3540
η_{MeOH}	0.0902	0.0740	0.0346
$pr_{DEC,sum}$	0.1308	0.1280	0.1241
$pr_{MeOH,sum}$	0.4398	0.4008	0.3101
MER_{sum}	0.2211	0.2155	0.2000
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.6122	0.5824
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.1237	0.0953
X_{DMC}	18.66%	17.98%	18.14%
$X_{DMC,sum}$	22.18%	19.06%	19.42%
$X_{DMC,theorique}$	2.70%	2.70%	2.70%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.91%	8.18%	9.00%
S	9.9780	9.9684	9.4730
F/V	0.1922	0.1921	0.1919
F/L	0.2909	0.2794	0.2715
$T_{produit\text{ pied}}$	31.1833	30.8167	30.0500
$T_{distillation}$	36.5333	33.5833	26.0833
$T_{simultaneous}$	23.8000	19.6000	9.2167
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9632	0.9693
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9635	0.9729
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7672	0.7369
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0329	0.0292
PER_{MeOH}	0.4064	0.4072	0.4080
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.2062	0.1461
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3096.98	4020.52	4139.94
$EQ_{MeOH,sum}$	648.94	743.00	979.77
EQ_{DEC}	3449.17	3651.56	3693.51
EQ_{MeOH}	513.11	574.03	721.66

ANNEXE

TAB. E.11 – Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'extractive dans la partie supérieure de la colonne

N_{ext}	40	43	60	80	130
$n_{MeOH,t=0}$	231.686	235.057	251.485	267.281	299.313
$n_{DMC,t=0}$	39.9409	40.87	46.1026	52.2946	67.4723
$n_{EtOH,t=0}$	30.1473	30.7899	34.0342	37.28	43.8192
n_{DEC}	3.9691	4.0362	4.3715	4.7158	5.4723
n_{MeOH}	22.7638	23.1490	25.0709	27.0440	31.3768
$n_{DEC,sum}$	5.2004	5.2337	5.4157	5.6318	6.1798
$n_{MeOH,sum}$	34.9575	35.7693	40.0548	44.9532	57.1269
$n_{entraîneur}$	56.0101	56.9574	61.6884	66.5466	77.2224
$n_{entraîneur,sum}$	149.7864	151.6830	161.9772	174.1849	205.4549
$n_{DEC,colonne}$	2.4779	2.4914	2.5843	2.7076	3.1113
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.1003	3.1369	3.3333	3.5916	4.3381
$n_{MeOH,colonne}$	229.7178	233.0795	249.1284	264.9453	297.2518
$n_{MeOH,colonne,sum}$	223.9036	227.0631	242.4822	257.4419	288.2375
pr_{DEC}	0.0994	0.0988	0.0948	0.0902	0.0811
pr_{MeOH}	0.2850	0.2832	0.2719	0.2586	0.2325
MER	0.4636	0.4658	0.4816	0.5037	0.5574
η_{DEC}	0.6156	0.6183	0.6285	0.6353	0.6375
η_{MeOH}	0.0902	0.0903	0.0914	0.0926	0.0955
$pr_{DEC,sum}$	0.1302	0.1281	0.1175	0.1077	0.0916
$pr_{MeOH,sum}$	0.4376	0.4376	0.4344	0.4298	0.4233
MER_{sum}	0.2220	0.2240	0.2352	0.2473	0.2707
$\eta_{DEC,sum}$	0.6265	0.6252	0.6190	0.6106	0.5875
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1350	0.1361	0.1418	0.1487	0.1654
S	9.9780	9.9792	9.9781	9.9794	9.9775
F/V	0.1922	0.1923	0.1924	0.1924	0.1926
F/L	0.2909	0.2890	0.2875	0.2890	0.2879
$T_{produit\text{ pied}}$	31.1833	31.3833	32.4833	33.7667	37.0500
$T_{distillation}$	36.5333	37.3833	41.8667	46.9833	59.7167
$T_{simultaneous}$	23.8000	24.2000	26.2167	28.2833	32.8167
X_{DMC}	18.57%	18.26%	16.77%	15.41%	13.31%
$X_{DMC,sum}$	22.07%	21.83%	20.66%	19.72%	18.71%
$X_{DMC,theorique}$	2.69%	2.69%	2.72%	2.73%	2.73%
$X_{DMC,theorique,sum}$	7.86%	7.84%	7.75%	7.74%	7.88%
$purete_{MeOH}$	0.9502	0.9504	0.9507	0.9506	0.9501
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9501	0.9503	0.9508	0.9508	0.9505
$purete_{DEC,sum}$	0.7804	0.7785	0.7713	0.7680	0.7766
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0347	0.0345	0.0334	0.0323	0.0301
PER_{MeOH}	0.4064	0.4064	0.4064	0.4064	0.4063
$PER_{MeOH,sum}$	0.2334	0.2358	0.2473	0.2581	0.2781
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3096.98	3098.30	3099.50	3090.17	3051.94
$EQ_{MeOH,sum}$	648.94	643.80	621.12	601.69	569.93
EQ_{DEC}	3449.17	3460.74	3516.25	3564.49	3645.27
EQ_{MeOH}	512.11	506.27	475.42	446.56	394.22

TAB. E.12 – Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne

N_{str}	8	9	10	11	12	13
$n_{MeOH,t=0}$	180.479	191.955	204.553	217.955	231.686	245.46
$n_{DMC,t=0}$	40.5242	40.4057	40.3222	40.1	39.9409	39.8019
$n_{EtOH,t=0}$	23.529	24.9782	26.5923	28.3385	30.1473	31.9813
n_{DEC}	2.3434	2.7769	3.1923	3.5878	3.9691	4.3337
n_{MeOH}	13.4427	15.9280	18.3098	20.5782	22.7638	24.8544
$n_{DEC,sum}$	4.1171	4.4237	4.7027	4.9568	5.2004	5.4353
$n_{MeOH,sum}$	30.2645	32.3377	33.7032	34.4231	34.9575	35.3514
$n_{entraîneur}$	33.0685	39.1861	45.0478	50.6299	56.0101	61.1557
$n_{entraîneur,sum}$	140.6292	145.0817	147.8007	148.9466	149.7864	150.4547
$n_{DEC,colonne}$	2.6964	2.6651	2.6209	2.5487	2.4779	2.4162
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.5740	3.5379	3.4315	3.2620	3.1003	2.9391
$n_{MeOH,colonne}$	188.1100	197.1645	207.5883	218.7402	229.7178	241.8156
$n_{MeOH,colonne,sum}$	180.1699	189.3237	199.9220	211.4554	223.9036	236.0715
pr_{DEC}	0.0578	0.0687	0.0792	0.0895	0.0994	0.1089
pr_{MeOH}	0.1659	0.1971	0.2270	0.2566	0.2850	0.3122
MER	0.7160	0.6297	0.5628	0.5078	0.4636	0.4273
η_{DEC}	0.4650	0.5103	0.5491	0.5847	0.6156	0.6420
η_{MeOH}	0.0667	0.0747	0.0811	0.0860	0.0902	0.0932
$pr_{DEC,sum}$	0.1016	0.1095	0.1166	0.1236	0.1302	0.1366
$pr_{MeOH,sum}$	0.3734	0.4002	0.4179	0.4292	0.4376	0.4441
MER_{sum}	0.2469	0.2376	0.2312	0.2262	0.2220	0.2182
$\eta_{DEC,sum}$	0.5353	0.5556	0.5781	0.6031	0.6265	0.6490
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1438	0.1459	0.1443	0.1400	0.1350	0.1302
X_{DMC}	16.31%	17.00%	17.58%	18.10%	18.57%	19.04%
$X_{DMC,sum}$	22.26%	22.52%	22.49%	22.27%	22.07%	21.90%
$X_{DMC,theorique}$	1.80%	2.07%	2.31%	2.51%	2.69%	2.84%
$X_{DMC,theorique,sum}$	8.85%	8.75%	8.52%	8.19%	7.86%	7.55%
S	9.9013	9.9545	9.9658	9.9709	9.9780	9.9806
F/V	0.1921	0.1921	0.1922	0.1922	0.1922	0.1922
F/L	0.3112	0.3031	0.2947	0.2920	0.2909	0.2879
$T_{produitped}$	24.6833	26.5333	28.2000	29.7167	31.1833	32.6000
$T_{distillation}$	31.6167	33.7833	35.2167	35.9667	36.5333	36.9333
$T_{simultaneous}$	14.0500	16.6500	19.1333	21.5167	23.8000	25.9833
$purete_{MeOH}$	0.9505	0.9505	0.9504	0.9503	0.9502	0.9501
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9502	0.9502	0.9502	0.9501	0.9501	0.9500
$purete_{DEC,sum}$	0.7725	0.7636	0.7630	0.7693	0.7804	0.7952
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0293	0.0305	0.0318	0.0333	0.0347	0.0361
PER_{MeOH}	0.4065	0.4065	0.4065	0.4064	0.4064	0.4064
$PER_{MeOH,sum}$	0.2152	0.2229	0.2280	0.2311	0.2334	0.2350
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	2988.07	2994.88	3018.23	3054.92	3096.98	3140.67
$EQ_{MeOH,sum}$	695.96	674.56	661.38	654.00	648.94	645.36
EQ_{DEC}	3524.94	3486.81	3464.64	3454.70	3449.17	3446.16
EQ_{MeOH}	470.52	476.00	482.42	487.46	512.11	520.85

ANNEXE

TAB. E.13 – Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne

N_{str}	8	9	10	11	12	13
$n_{MeOH,t=0}$	180.479	191.955	204.553	217.955	231.686	245.46
$n_{DMC,t=0}$	40.5242	40.4057	40.3222	40.1	39.9409	39.8019
$n_{EtOH,t=0}$	23.529	24.9782	26.5923	28.3385	30.1473	31.9813
n_{DEC}	2.3434	2.7769	3.1923	3.5878	3.9691	4.3337
n_{MeOH}	13.4427	15.9280	18.3098	20.5782	22.7638	24.8544
$n_{DEC,sum}$	4.1171	4.4237	4.7027	4.9568	5.2004	5.4353
$n_{MeOH,sum}$	30.2645	32.3377	33.7032	34.4231	34.9575	35.3514
$n_{entraîneur}$	33.0685	39.1861	45.0478	50.6299	56.0101	61.1557
$n_{entraîneur,sum}$	140.6292	145.0817	147.8007	148.9466	149.7864	150.4547
$n_{DEC,colonne}$	2.6964	2.6651	2.6209	2.5487	2.4779	2.4162
$n_{DEC,colonne,sum}$	3.5740	3.5379	3.4315	3.2620	3.1003	2.9391
$n_{MeOH,colonne}$	188.1100	197.1645	207.5883	218.7402	229.7178	241.8156
$n_{MeOH,colonne,sum}$	180.1699	189.3237	199.9220	211.4554	223.9036	236.0715
pr_{DEC}	0.0578	0.0687	0.0792	0.0895	0.0994	0.1089
pr_{MeOH}	0.1659	0.1971	0.2270	0.2566	0.2850	0.3122
MER	0.7160	0.6297	0.5628	0.5078	0.4636	0.4273
η_{DEC}	0.4650	0.5103	0.5491	0.5847	0.6156	0.6420
η_{MeOH}	0.0667	0.0747	0.0811	0.0860	0.0902	0.0932
$pr_{DEC,sum}$	0.1016	0.1095	0.1166	0.1236	0.1302	0.1366
$pr_{MeOH,sum}$	0.3734	0.4002	0.4179	0.4292	0.4376	0.4441
MER_{sum}	0.2469	0.2376	0.2312	0.2262	0.2220	0.2182
$\eta_{DEC,sum}$	0.5353	0.5556	0.5781	0.6031	0.6265	0.6490
$\eta_{MeOH,sum}$	0.1438	0.1459	0.1443	0.1400	0.1350	0.1302
X_{DMC}	16.31%	17.00%	17.58%	18.10%	18.57%	19.04%
$X_{DMC,sum}$	22.26%	22.52%	22.49%	22.27%	22.07%	21.90%
$X_{DMC,theorique}$	1.80%	2.07%	2.31%	2.51%	2.69%	2.84%
$X_{DMC,theorique,sum}$	8.85%	8.75%	8.52%	8.19%	7.86%	7.55%
S	9.9013	9.9545	9.9658	9.9709	9.9780	9.9806
F/V	0.1921	0.1921	0.1922	0.1922	0.1922	0.1922
F/L	0.3112	0.3031	0.2947	0.2920	0.2909	0.2879
$T_{produitpiéd}$	24.6833	26.5333	28.2000	29.7167	31.1833	32.6000
$T_{distillation}$	31.6167	33.7833	35.2167	35.9667	36.5333	36.9333
$T_{simultaneous}$	14.0500	16.6500	19.1333	21.5167	23.8000	25.9833
$purete_{MeOH}$	0.9505	0.9505	0.9504	0.9503	0.9502	0.9501
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9502	0.9502	0.9502	0.9501	0.9501	0.9500
$purete_{DEC,sum}$	0.7725	0.7636	0.7630	0.7693	0.7804	0.7952
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0293	0.0305	0.0318	0.0333	0.0347	0.0361
PER_{MeOH}	0.4065	0.4065	0.4065	0.4064	0.4064	0.4064
$PER_{MeOH,sum}$	0.2152	0.2229	0.2280	0.2311	0.2334	0.2350
$Q_{demarrage}$	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Q	6215	6215	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	2988.07	2994.88	3018.23	3054.92	3096.98	3140.67
$EQ_{MeOH,sum}$	695.96	674.56	661.38	654.00	648.94	645.36
EQ_{DEC}	3524.94	3486.81	3464.64	3454.70	3449.17	3446.16
EQ_{MeOH}	470.52	476.00	482.42	487.46	512.11	520.85

TAB. E.14 – Les résultats des simulations des effets des nombres des étages extractive dans la partie inférieure de la colonne

N_{strect}	5	9	10	12
$n_{MeOH,t=0}$	235.695	231.686	230.176	227.049
$n_{DMC,t=0}$	39.1408	39.9409	40.18	40.711
$n_{EtOH,t=0}$	31.537	30.1473	29.8076	29.1967
n_{DEC}	2.8924	3.9691	4.2099	4.6791
n_{MeOH}	16.5910	22.7638	24.1432	26.8302
$n_{DEC,sum}$	4.0765	5.2004	5.4581	5.9611
$n_{MeOH,sum}$	21.6209	34.9575	38.1163	44.0973
$n_{entraîneur}$	40.8166	56.0101	59.4079	66.0295
$n_{entraîneur,sum}$	116.8469	149.7864	157.6225	172.467
$n_{DEC,colonne}$	1.9454	2.4779	2.6365	2.9635
$n_{DEC,colonne,sum}$	1.8538	3.1003	3.3813	3.9611
$n_{MeOH,colonne}$	237.4261	229.7178	228.0416	224.3735
$n_{MeOH,colonne,sum}$	236.9505	223.9036	220.8817	215.6137
pr_{DEC}	0.0739	0.0994	0.1048	0.1149
pr_{MeOH}	0.2119	0.2850	0.3004	0.3295
MER	0.5410	0.4636	0.4504	0.4275
η_{DEC}	0.5979	0.6156	0.6149	0.6122
η_{MeOH}	0.0653	0.0902	0.0957	0.1068
$pr_{DEC,sum}$	0.1041	0.1302	0.1358	0.1464
$pr_{MeOH,sum}$	0.2762	0.4376	0.4743	0.5416
MER_{sum}	0.2638	0.2220	0.2144	0.2019
$\eta_{DEC,sum}$	0.6874	0.6265	0.6175	0.6008
$\eta_{MeOH,sum}$	0.0836	0.1350	0.1472	0.1698
X_{DMC}	14.86%	18.57%	19.47%	21.19%
$X_{DMC,sum}$	15.58%	22.07%	23.52%	26.31%
$X_{DMC,theorique}$	2.00%	2.69%	2.85%	3.19%
$X_{DMC,theorique,sum}$	5.98%	7.86%	8.33%	9.24%
S	9.9613	9.9780	9.9790	9.9763
F/V	0.1920	0.1922	0.1923	0.1923
F/L	0.2766	0.2909	0.2864	0.2854
$T_{produitpied}$	24.4333	31.1833	32.7167	35.7333
$T_{distillation}$	22.5833	36.5333	39.8333	46.0833
$T_{simultaneous}$	17.3333	23.8000	25.2333	28.0500
$purete_{MeOH}$	0.9503	0.9502	0.9502	0.9501
$purete_{DEC}$	0.9500	0.9500	0.9500	0.9500
$purete_{MeOH,sum}$	0.9503	0.9501	0.9500	0.9500
$purete_{DEC,sum}$	0.8568	0.7804	0.7689	0.7523
PER_{DEC}	0.0709	0.0709	0.0709	0.0709
$PER_{DEC,sum}$	0.0349	0.0347	0.0346	0.0346
PER_{MeOH}	0.4065	0.4064	0.4064	0.4063
$PER_{MeOH,sum}$	0.1850	0.2334	0.2418	0.2557
Q	6215	6215	6215	6215
$EQ_{DEC,sum}$	3751.29	3517.46	3096.98	3032.22
$EQ_{MeOH,sum}$	906.80	805.75	648.94	627.89
EQ_{DEC}	3937.50	3793.26	3449.17	3387.38
EQ_{MeOH}	847.73	715.20	513.11	485.06

NOMENCLATURE

Symboles

A	première paramètre de la relation Antoine
B	deuxième paramètre de la relation Antoine
C	troisième paramètre de la relation Antoine
C_p	capacité calorifique molaire [$J/[mol \cdot K]$]
D	débit de distillat [mol/s]
\hat{D}	débit transformé de distillat [mol/s]
\tilde{d}_i	débit partiel réactif [transformé] du distillat [mol/s]
DL	degré de liberté
$E_{a,i}$	énergie activation [J/mol]
E	énergie [J]
F_d	débits de l'alimentation dans une colonne d'enrichissement [mol/s]
\hat{F}_d	débit transformé de d'alimentation dans la section d'enrichissement [mol/s]
$\tilde{f}_{d,i}$	débit partiel réactif [transformé] des alimentation dans une colonne d'enrichissement [mol/s]
F_d/V	taux d'alimentation de la section d'enrichissement
F_w	débits de l'alimentation dans une colonne d'épuisement [mol/s]
\hat{F}_w	débit transformé de d'alimentation dans la section d'épuisement [mol/s]
$\tilde{f}_{w,i}$	débit partiel réactif [transformé] des alimentation dans une colonne d'épuisement [mol/s]
F_w/V	taux d'alimentation de la section d'épuisement
G	énergie libre de Gibbs [J/mol]
h	temps adimensionnel
$H_{f,gas}$	enthalpie standard de formation [J/mol]
$H_{f,liq}$	enthalpie de formation [J/mol]
H_r	enthalpie de réaction [J/mol]
H_v	enthalpie de vaporisation[KJ/mol]
K	constante d'équilibre chimique
K	coefficient de proportionnalité
k	constant de réaction [mol/s]

NOMENCLATURE

L	débit de liquide
\hat{L}	débit transformé de vapeur et de liquide
\tilde{l}_i	débit partiel réactif [transformé] du liquide du composant i
m	masse [g]
MW	masse molaire[g/mol]
N	nombre de plateau
n	quantité de matière [mol]
n	plateau n
NR	nombre de réactions équilibrées
N_{ref}	nombre de composant de référence
NC	nombre de constituants
P	pression [bar]
p°	tension de saturation [atm]
P_c	pression critique [bar]
Q_b	chaleur fournie au bouilleur [W]
Q_{mvc}	chaleur fournie au bac intermédiaire [W]
R	constante des gaz parfaits [8.328 J/[mol · K]]
R	vitesse de réaction [mol/s]
R	taux de reflux
R_{loc}	taux de reflux local
S	taux de rebouillage
S_{loc}	taux de rebouillage local
T	température [$^\circ C$ ou K]
T_{eb}	température d'ébullition [$^\circ C$ ou K]
T_{fus}	température de fusion [K]
T_c	température critique [K]
U	rétenion de la charge [mol]
\hat{U}	rétenion réactive de la charge [mol]
$U_{bouilleur}$	rétenion du bouilleur [cm^3]
$U_{condenseur}$	rétenion du condenseur [cm^3]
U_{etage}	rétenion de l'étage [cm^3]
U_{mvc}	rétenion du bac intermédiaire [cm^3]
V	débit de vapeur [mol/s]
\hat{V}	débit transformé de vapeur [mol/s]
\tilde{v}_i	débit partiel réactif [transformé] de la vapeur du composant i [mol/s]
\tilde{v}_i^*	débit partiel réactif [transformé] composant i de la phase liquide en équilibre avec
V_c	volume critique [cm^3/mol]

W	débit de produit pied [mol/s]
\hat{W}	débit transformé de produit pied [mol/s]
\tilde{w}_i ,	débit partiel réactif du produit pied [mol/s]
$x_{d,i}$	compositions molaires du composant i du distillat
$x_{fd,i}$	composition molaire du composant i d'alimentation de la section d'enrichissement
$x_{fw,i}$	composition molaire du composant i d'alimentation de la section d'épuisement
x_i	composition molaire du composant i dans la phase liquide
\tilde{x}_i	composition réactive du composant i
$\tilde{x}_{MV,i}$	composition réactive du composant i du bac intermédiaire
$x_{s,i}$	composition molaire du composant i dans le bouilleur
$x_{w,i}$,	composition molaire du composant i du produit pied
$\tilde{x}_{w,i}$	composition réactive du composant i du produit pied
$\tilde{x}_{w,ref}$	composition réactive du composant de référence du produit pied
y_i	composition molaire du composant i dans la phase vapeur
y_i^*	composition molaire du composant i de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur
Z	facteur de compressibilité
Z_{RA}	facteur de compressibilité critique de Rackett

Indices et exposants

c	critique
eb	ébullition
fus	fusion
liq	liquide
gas	gaz
r	réaction
ref	constituant de référence
S	point de selle
SN	noeud stable
st	standard
T	total
UN	noeud instable

Lettres grecques

φ	le nombre de phases du système
γ	le coefficient d'activité
λ	le taux de production
ν	coefficient stoechiométrique
ρ_{rel}	la densité relative
τ	temps adimensionnel
ξ	l'avancement de la réaction [mol/s]
ω	le facteur acentrique

Abbreviations

AcOH	l'acide acétique
CPG	chromatographie en phase gazeuse
DEC	carbonate de diéthyl
DMC	carbonate de diméthyl
EG	mono-éthylène glycol
EQ	rapport entre l'énergie utilisée et la quantité de produits
EtOH	éthanol
FID	Flame Ionization Detector
MEC	carbonate de méthyl-éthyl
MeOAc	l'acétate méthylique
MeOH	méthanol
MIDO	optimisation dynamique nombre entier mélangé
min	minimum
MINLP	programmation non linéaire nombre entier mélangé
MTBE	méthyle tert-butyle éther
Nrect	le nombre d'étages d'enrichissement
Next	le nombre d'étages d'extractive dans la partie supérieure de la colonne
Nstr	le nombre d'étages d'épuisement
Nstrex	nombre d'étages d'extractive dans la partie inférieure de la colonne
OCFE	collocation orthogonale sur les éléments finis
PER	rapport entre la quantité de produits et d'entraîneur
Pr	taux de production
TAME	tert-amyl methyl éther
VLE	équilibre liquide-vapeur

NOMENCLATURE

Liste des tableaux

1.1	Différents exemples de procédés de séparation réactive.	7
2.1	Calcul des valeurs critiques de MEC	33
2.2	Calcul de capacité calorifique de MEC	34
2.3	Calcul de l'enthalpie de formation	35
2.4	Les paramètres du modèle de Wilson (cal/mol)	36
2.5	Les paramètres du modèle d'Antoine	36
2.6	Propriétés importantes du système étudié à 1 atm	36
2.7	Données thermodynamiques des constituants pour le calcul de la chaleur des réactions	38
2.8	Calcul de la chaleur des réactions	38
2.9	Le type d'appareils d'analyse utilisé	41
2.10	La méthode d'analyse	42
2.11	Propriétés des produits chimiques	43
2.12	Les coefficients de proportionnalité de chaque constituants	44
2.13	Les données initiales des expériences	46
2.14	Identification des paramètres du modèle cinétique	49
2.15	Identification des constantes d'équilibres chimiques	49
3.1	Equations des systèmes réactifs	69
4.1	Les points initiaux des profils extractifs	111
4.2	Les noeuds stables des profils extractifs	111
4.3	Nombre des étages théoriques	132
4.4	Les paramètres des simulations avec ProSimBatch	133
5.1	Les paramètres principaux d'opération du cas de base :	142
5.2	Les effets des paramètres	177
5.3	Les effets des paramètres	177
B.1	Données d'étalonnage utilisées pour la déterminations des coeffi- cients de proportionnalités de DMC et EtOH	191

LISTE DES TABLEAUX

B.2	Données d'étalonnage utilisées pour la détermination des coefficients de proportionnalité de MeOH et DEC	192
C.1	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #1	195
C.2	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #2	195
C.3	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #3	196
C.4	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #4	196
C.5	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #5	196
C.6	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #6	197
C.7	Suivi des compositions au cours du temps pour l'essai cinétique #7	197
D.1	L'estimation des paramètres d'opération du cas de base :	200
E.1	Les résultats des simulations des effets du taux de reflux	204
E.2	Les résultats des simulations des effets du taux de rebouillage . . .	205
E.3	Les résultats des simulations des effets de la chaleur fournie du bouilleur	206
E.4	Les résultats des simulations des effets de la chaleur fournie du bac intermédiaire	207
E.5	Les résultats des simulations des effets du débit d'alimentation supérieure	208
E.6	Les résultats des simulations des effets du débit d'alimentation inférieure	209
E.7	Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation supérieure	210
E.8	Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation inférieure	211
E.9	Les résultats des simulations des effets de de la position de l'alimentation inférieure	212
E.10	Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'enrichissement dans la partie supérieure de la colonne	213
E.11	Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'extractive dans la partie supérieure de la colonne	214
E.12	Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne	215
E.13	Les résultats des simulations des effets des nombres des étages d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne	216
E.14	Les résultats des simulations des effets des nombres des étages extractive dans la partie inférieure de la colonne	217

Table des figures

1.1	Conception des procédés classiques	8
1.2	Conception des procédés intensifiés	8
1.3	Procédé classique de production d'acétate de méthyle	11
1.4	Procédé intensifié de production d'acétate de méthyle	12
1.5	Production du Méthyle tert-butyl éther (MTBE)	15
1.6	Production du mono éthylène glycole	16
1.7	La production de polymères	16
1.8	Les configurations de la distillation discontinue	18
1.9	Les sections de la colonne d'enrichissement discontinue avec une alimentation	19
1.10	Les sections de la colonne d'épuisement discontinue avec une ali- mentation	20
1.11	Les sections de la colonne discontinue avec un bac intermédiaire avec des alimentations	20
1.12	Les configurations de la colonne à distiller	21
1.13	Le réseau des courbes de résidu réactif du système de la formation de l'acétate de méthyle [57]	26
2.1	Schéma de principe du réacteur utilisé pour les essai cinétique [9] .	40
2.2	Exemple de chromatogramme du système étudié	43
2.3	L'influence de la quantité du catalyseur	47
2.4	L'influence de la quantité du catalyseur	48
2.5	Suivi cinétique #1 et le modèle identifié	50
2.6	Suivi cinétique #2 et le modèle identifié	50
2.7	Suivi cinétique #3 et le modèle identifié	51
2.8	Suivi cinétique #4 et le modèle identifié	51
2.9	Suivi cinétique #5 et le modèle identifié	52
2.10	Suivi cinétique #6 et le modèle identifié	52
2.11	Suivi cinétique #7 et le modèle identifié	53
2.12	Une réacteur à lit fix	54

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Contact d'une section non réactive au-dessus d'une section réactive	61
3.2	Étage théorique réactif	64
3.3	Bilan matière de la section d'enrichissement réactif	67
3.4	Bilan matière du bac intermédiaire réactif	71
3.5	L'intersection des lignes A et B dans l'espace de dimension 3	78
3.6	L'intersection des lignes A et B dans les plans	78
3.7	L'intersection des lignes A* et B* dans l'espace de dimension 3 . . .	80
3.8	L'intersection des lignes C et B dans l'espace de dimension 3	81
3.9	L'intersection des lignes C et B dans les plans	81
4.1	Schéma d'une colonne avec un bac intermédiaire	84
4.2	Les courbes de résidu dans l'espace transformé	86
4.3	Les noeuds stables des profils extractifs à des taux de reflux infini et à des taux d'alimentation différents	87
4.4	Les profils extractifs réactifs à reflux total et au taux d'alimentation de 0.3 ($R=\infty$, $F_d/V = 0.3$)	87
4.5	Profils d'enrichissement avec un taux de reflux fini ($R=4$, $R=5$, $R=10$)	89
4.6	Profil extractif réactif avec un taux de reflux $R=5$ et à $F_d/V = 0.1$.	89
4.7	Profil extractif réactif avec taux de reflux $R=5$ et à $F_d/V = 0.2$. .	90
4.8	Profil d'épuisements avec des taux de rebouillage finis	91
4.9	Profils extractifs réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.3$	92
4.10	Profils extractifs réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.5$	92
4.11	La région faisable de la colonne avec un bac intermédiaire avec deux sections extractive	94
4.12	Le chemin du bac avec des taux de production différents	94
4.13	D'autres configurations possibles	96
4.14	La région faisable de la configuration de Figure 13.a	96
4.15	La région faisable de la configuration de la Figure 13.e	97
4.16	Les courbes de résidu non réactives dans l'espace transformé	99
4.17	Les courbes de résidu non réactif dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	100
4.18	Les courbes de résidu non réactif dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence	101
4.19	L'évolution des courbes de résidu	102
4.20	Les courbes de résidu non réactif $x(0) \geq 0.95$ dans les dix plans de référence	103
4.21	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans les plans de référence- les six premiers plans de référence	105

4.22	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence	106
4.23	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=0.1$ dans l'espace transformé	106
4.24	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	107
4.25	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence	108
4.26	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=1$ dans l'espace transformé	108
4.27	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	109
4.28	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence	110
4.29	Les profils extractifs non réactifs, $F/V=5$ dans l'espace transformé	110
4.30	Profils d'enrichissement aux des taux de reflux fini dans l'espace transformé	113
4.31	Profils d'enrichissement avec des taux de reflux fini dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	114
4.32	Profils d'enrichissement avec des taux de reflux fini dans les plans de référence-les quatre derniers plans de référence	115
4.33	Profils extractifs à $R=10$ et à $F_d/V = 5$ dans l'espace transformé	115
4.34	Profils extractifs à $R=10$ et à $F_d/V = 1$ dans l'espace transformé	116
4.35	Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans l'espace transformé	117
4.36	Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	118
4.37	Profil d'épuisement dérivé de la région cible avec des taux de rebouillage fini dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence	119
4.38	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.01$ représenté dans l'espace transformé	119
4.39	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	120
4.40	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence	121
4.41	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ représenté dans l'espace transformé	121

LISTE DES TABLEAUX

4.42	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les six premiers plans de référence	122
4.43	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$ dans les plans de référence-les quatre dernier plans de référence	123
4.44	Profils extractifs non réactif dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.1$ représenté dans l'espace transformé	123
4.45	Profils extractif non réactif dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 0.1$ représenté dans l'espace transformé	124
4.46	Profils extractifs non réactifs dans la section d'épuisement à $S=10$ et à $F_w/L = 1$ représenté dans l'espace transformé	124
4.47	Direction des profils extractifs non réactifs dans la section d'épuisement à $S=30$ et à $F_w/L = 0.01$	125
4.48	Les directions du chemin du bouilleur	126
4.49	La direction du chemin du bouilleur dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire en utilisant entraîneur	127
4.50	Estimation de nombre des étages théoriques	132
4.51	Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux et rebouillage infini sans alimentation	135
4.52	Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux et rebouillage infini, avec alimentation dans la section supérieure ($F_d/V = 0.3$)	135
4.53	Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de rebouillage infini, $R=5$, avec alimentation dans la section supérieure ($F_d/V = 0.2$)	136
4.54	Les profils simulés dans l'espace transformé à taux de reflux infini, $S=10$, avec alimentation dans la section inférieure $F_w/L = 0.3$. . .	136
4.55	Les profils simulés dans l'espace transformé à $R=5$, $F_d/V = 0.2$ et à $S=10$, $F_w/L = 0.3$	137
5.1	Une configuration faisable du procédé de la production de DEC et MeOH dans une colonne de distillation réactive discontinue	140
5.2	Schéma de la campagne de production	143
5.3	L'influence du taux de reflux sur la valeur des taux de production .	146
5.4	L'influence du taux de reflux sur la valeur de PER	147
5.5	L'influence du taux de reflux sur la valeur de EQ	147
5.6	L'influence du taux de rebouillage sur la valeur des taux de production	149
5.7	L'influence du taux de rebouillage sur la valeur de PER	149
5.8	L'influence du taux de rebouillage sur la valeur de EQ	150
5.9	L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur des taux de production	151

5.10	L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur de PER .	151
5.11	L'influence de la chaleur fournie du bouilleur sur la valeur de EQ .	152
5.12	L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur des taux de production	153
5.13	L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur de PER	153
5.14	L'influence de la chaleur fournie du bac intermédiaire sur la valeur de EQ	154
5.15	L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur des taux de production	156
5.16	L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de PER	156
5.17	L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de EQ .	157
5.18	L'influence de débit d'alimentation inférieure sur la valeur des taux de production	159
5.19	L'influence de débit d'alimentation inférieure sur la valeur de PER .	159
5.20	L'influence de débit d'alimentation supérieure sur la valeur de EQ .	160
5.21	L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur des taux de production	162
5.22	L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur de PER	162
5.23	L'influence de position de l'alimentation supérieure sur la valeur de EQ	163
5.24	L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur des taux de production	164
5.25	L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur de PER	165
5.26	L'influence de position de l'alimentation inférieure sur la valeur de EQ	165
5.27	L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supé- rieure de la colonne sur la valeur des taux de production	167
5.28	L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supé- rieure de la colonne sur la valeur de PER	167
5.29	L'influence du nombre d'étages d'enrichissement de la partie supé- rieure de la colonne sur la valeur de EQ	168
5.30	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur des taux de production	169
5.31	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de PER	170
5.32	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie supérieure de la colonne sur la valeur de EQ	170

LISTE DES FIGURES

5.33	L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur des taux de production	171
5.34	L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de PER	172
5.35	L'influence du nombre d'étages d'épuisement de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de EQ	172
5.36	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur des taux de production	173
5.37	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de PER	174
5.38	L'influence du nombre d'étages d'extractive de la partie inférieure de la colonne sur la valeur de EQ	174
A.1	Composition phases liquide et vapeur : DEC-DMC	185
A.2	Composition phases liquide et vapeur : DEC-ETOH	186
A.3	Composition phases liquide et vapeur : DEC-MEC	186
A.4	Composition phases liquide et vapeur : DEC-MeOH	187
A.5	Composition phases liquide et vapeur : DMC-EtOH	187
A.6	Composition phases liquide et vapeur : DMC-MEC	188
A.7	Composition phases liquide et vapeur : DMC-MeOH	188
A.8	Composition phases liquide et vapeur : EtOH-MEC	189
A.9	Composition phases liquide et vapeur : EtOH-MeOH	189
A.10	Composition phases liquide et vapeur : MEC-MeOH	190
B.1	Détermination des coefficients de proportionnalité du MeOH	192
B.2	Détermination des coefficients de proportionnalité de l'EtOH	193
B.3	Détermination des coefficients de proportionnalité du DMC	193
B.4	Détermination des coefficients de proportionnalité du DEC	194

Bibliographie

- [1] **Albet, J. ; LeLann, J. M. ; Joulia ; X.Koelnet, B. ;** *Development and trends in simulation of batch distillation columns.*, Chem. Eng. J., (1994), 54(2), 95-106
- [2] **Almeida-Rivera, C. P. ; Swinkels, P. L. J. ; Grievink, J. ;** *Designing reactive distillation processes : present and future.*, Comp. Chem. Eng., (2004), 28(10),1997-2020
- [3] **Cheong, W. ; Barton, P.I. ;** *Azeotropic Distillation in a Middle Vessel Batch Column. 1. Model Formulation and Linear Separation Boundaries.*, Ind. Eng. Chem. Res. ,(1999), 38, 1504-1530.
- [4] **Barbosa, D. ; Doherty, M. F. ;** *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures.*, Chem. Eng. Sci., (1988) 43, 541-550
- [5] **Barbosa D., Doherty M.F. ;** *Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns.*, Chem. Eng. Sci., (1998), 43,1523-1537
- [6] **Bernot, C. ; Doherty, M. F. ; Malone, M. F. ;** *Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation.*, Chem. Eng. Sci. ; (1991), 46, 1311-1326
- [7] **Bessling, B. ; Schembecker, G. ; Simmrock, K. H.** *Design of processes with reactive distillation line diagrams*, Ind. Eng. Chem. Res., (1997), 36, 3032-3042
- [8] **Bessling, B. ; Löning, J-M. ; Ohligschläger, A. ; Schembecker, G ; Sundmacher, K. ;** *Investigations on the Synthesis of Methyl Acetate in a hétérogèneous Reactive Distillation Process.*, Chem. Eng. Technol., (1998) 21(5), 393-400
- [9] **Brehelin,M. ;** *Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur. Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle.*, phd thesis (2006)
- [10] **Cohen, J.D. ; Fergusson, S.B. ; Marchildon, E.K. ; Marks, D.N. ; Mutel, A.T. ;** *Process for the production of nylon.* US Patent 6 437089, (2002)

- [11] **Component Plus Database.**, *ProSIM*
- [12] **Doherty, M. F. ; Caldarola, G. A ;** *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations.*, Ind. Eng. Chem. Fundam., (1985), 24(4), 474-485
- [13] **Doherty, M.F. ; Perkins, J.D. ;** *On the dynamics of distillation processes - I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures.*, Chem. Eng. Sci., (1978), 33, 281-301
- [14] **van Dongen, D.B. ; Doherty, M.F. ;** *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations.1.Problem Formulation for a single column*, Ind. Eng. Chem. Res., (1985), 24, 454-463
- [15] **Doherty, M. F. ; Buzad, G. ;** *Reactive distillation by design.*, Trans. I. Chem. E., (1992), 70(A), 448-458
- [16] **Dragomir, R. M. ; Jobson, M. ;** *Conceptual design of single-feed hybrid reactive distillation columns*, Chem. Eng. Sci.,(2005), 60, 4377 -4395
- [17] **Espinosa, J. ;** *On the integration of reaction and separation in a batch extractive distillation column with a middle vessel.*, Ind. Eng. Chem. Res., (2002), 41(15), 3657-3668
- [18] **Espinosa J., Aguirre P.A., Perez G.A. ;** *Product composition regions of single-feed reactive distillation columns : mixtures containing inerts.*, Ind. Eng. Chem. Res. (1995) 34, 853-861..
- [19] **Espinosa, J. ; Aguirre, P. ; Perez, G. ;** *Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns with a reacting core : mixtures containing inerts.*, Ind. Eng. Chem. Res. (1996), 35, 4537-4549
- [20] **Fan, M. ;Zhang, P. ;** *Activated Carbon Supported K₂CO₃ Catalysts for Transesterification of Dimethyl Carbonate with Propyl Alcohol*, Energy and Fuels, (2007), 21(2), 633 ?635
- [21] **Fidkowski, Z.T. ; Doherty, M.F. ; Malone M.F. ;** *Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures.*, AIChE J., (1993), 39(8), 1303
- [22] **Fien, G. J. A. F. ; Liu, Y. A. ;** *Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps : A review.* Ind. Eng. Chem. Res., (1994), 33(11), 2505-2522
- [23] **Gadewar, S. B. ; Malone, M. F. ; Doherty, M. F. ;** *Selectivity targets for batch reactive distillation.*, Ind Eng. Chem. Res., (2000), 39(6), 1565-157
- [24] **Gert-Jan, A. F.F. ; Liu Y.A. ;** *Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps : a review.*, Ind. Eng. Chem. Res., (1994), 33, 2505-2522.

-
- [25] **Groemping, M. ; Dragomir, R. M. ; Jobson, M.** *Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines*, Chem. Eng. Proc., (2004), 43(3), 2004, 369-382
- [26] **Guo, Z. ; Ghufran, M. ; Lee, J. W. ;** *Feasibility products in batch reactive distillation.*, AIChE J., (2003), 49(12), 3161-3172
- [27] **Guo, Z. ; Lee, J. W. ;** *Feasibility products in batch reactive extractive distillation*, AIChE J., (2004), 50(7), 1484-1492
- [28] **Huerta-Garrido, M. E. ; Rico-Ramirez, V. ; Hernandez-Castro, S. ;** *Simplified design of batch reactive distillation columns*. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(14), 4000-4011
- [29] **Jimenez, L. ; Garvin, A. ; Lopez, J. C. ;** *The production of butyl acetate and methanol via reactive and extractive distillation. I. Chemical equilibrium, kinetics and mass-transfers issues.*, Ind. Eng. Chem. Res., (2002), 41, 6663-6669
- [30] **Krishna, R.**, *Reactive separations : more ways to skin a cat.*, Chem. Eng. Sci.,(2002), 57,1491-1504.
- [31] **Laroche, L. ; Bekiaris, N. ; Andersen, H.W. ; Morari, M. ;** *The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation - implications for entrainer selection.*, AIChE J., (1992), 38(9),1309-1328
- [32] **Lelkes, Z. ; Lang P. ; Benadda B. ; Moszkowicz P. ;** *Feasibility of extractive distillation in batch rectification.*, AIChE J.,(1998), 44(4), 810-822
- [33] **Luo, H-P. ; Xiao, W-D. ; Zhu,K-H. ;** *Isobaric vapor ?liquid equilibria of alkyl carbonates with alcohols*, Fluid Phase Equilibria (2000) 175, 91-105
- [34] **Luo, H-P. ; Xiao, W-D. ;** *A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system : Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate.*, Chem. Eng. Sci., (2001), 56, 403-410
- [35] **Malone, M. F. ; Doherty, M. F. ;** *Commentaries : Reactive distillation.*, Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(11), 3953-3957
- [36] [http ://www.mathworks.com/matlabcentral](http://www.mathworks.com/matlabcentral))
- [37] **Okasinski M.J. et Doherty M.F. ;** *Prediction of heterogenous reactive azeotropes in esterification systems.*, Chem. Eng. Sci. (2000) 55, 5263-5271
- [38] **Perry, R.H. ; Chilton, C.H. ;** *Chemical Engineers' Handbook. 5th Edition.*, New York, (1973)
- [39] **ProSIM Batch User guide.***ProSIM*
- [40] **Qi, Z. ; Sundmacher, K. ;Stein, E. ; Kienle, A. ; Kolah, A. ;** *Reactive separation of isobutene from C₄ crack fractions by catalytic distillation processes.*, Separation and Purification Technology, (2002), 26, 147-163

- [41] **Ramona, M. D. ; Jobson M. ;** *Conceptual design of single-feed hybrid reactive distillation columns.*, Chem. Eng. Sci. (2005); 60, 4377-4395
- [42] **Rev, E. ; Fonyó, Z. ;** *Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése I. Desztillációs görbék és tartományok.*, Magy. Kém. Lapja, (1996), 51(7-8), 309-319
- [43] **Rev, E. ; Fonyó, Z. ;** *Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése II. Maradékgorbe térképek és homogén azeotróp desztilláció.*, Magy. Kém. Lapja, (1996), 51s(9,) 364-375.
- [44] **Reid, R.C. ; Prausnitz, J.M. ; Poling, B.E. ;** *The properties of gases and liquids.*, McGraw-Hill, New York, (1987)
- [45] **Saito, S. ; Michisita, T. ; Maeda, S. ;** *Separation of meta and para xylene mixture by distillation accompanied with chemical reaction.*, Jour. Chem. Eng. Jap.,(1971), 4(1), 37-43
- [46] **Schembecker, G. ;Tlatlik T. ;** *Process synthesis for reactive separations.*, Chem. Eng. Proc., (2003), 42,179-189
- [47] **Scneider, R. ; Noeres, C. ; Kreul, L. U. ; Gorak, A. ;** *Dynamic modeling and simulation of reactive batch distillation.*, Comp. Chem. Eng., (2001), 25(1), 169-176
- [48] **Schreinemakers, F. A. H. ;** *Einige Bemerkungen über Dampfdrucke Ternärer Gemische.*, Z. Phys. Chem, (1902) 43, 671-685
- [49] **Sundmacher, K. ; Hoffmann, U. ;** *Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model.*, Chem.Eng.Sci., (1996), 51(10), 2359-2368
- [50] **Shen, Z.Lu ; Jiang, X.Z. ; Zhao, W.J. ;** *A new catalytic transesterification for the synthesis of ethyl methyl carbonate.*, Catalysis Letters Vol. (2003), 91, 63-67
- [51] **Shoemaker, J.D. ; Jones, E.M. ;** *Cumene by catalytic distillation.*, Hydrocarbon Processing, (1987), 66, 57-58.
- [52] **Sirola, J.J. ;** *An industrial perspective on process synthesis in "Foundations of Computer-Aided Process Design" L.T. Biegler and M.F. Doherty. ;* AIChE Symposium series, New York, (1995)
- [53] **Smith L.A. ;** *Method for the preparation of methyl tertiary butyl ether.*, US Patent No.4978807 (1990).
- [54] **Stankiewicz, A.I. ;** *Reactive separations for process intensification : an industrial perspective.*, Chem. Eng. Proc., (2003), 42, 137-144
- [55] **Stankiewicz A.I. ; Moulin J.A. ;** *Process intensification : Transforming chemical engineering.*, Chemical Eng. Prog., (2000), 96(1), 22-34

-
- [56] **Stein, E. ; Kienle, A. ; Sundmacher, K. ;** *Separation using coupled reactive distillation columns.*, Chem. Eng.,(2000) 68-72.
- [57] **Steger, C. ;** *Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire.*, Phd Diss.,Toulouse (2006).
- [58] **Stéger,C. ; Lukács,T. ; Rév, E. ; Meyer, M. ; Lelkes, Z. ;** *A generic feasibility study of batch reactive distillation in hybrid configurations.*, AIChE J., (2009), 55, 1185-1199
- [59] **Stéger, C. ; Varga, V. ; Horváth, L. ; Rév, E. ; Fonyó, Z. ; Meyer, M. ; Lelkes, Z.** *Feasibility of extractive distillation process variants.* Chem. Eng. Proc. (2005); 44, 1237-1256.
- [60] **Steyer F., Qi Z. et Sundmacher K. ;** *Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation : influence of kinetics on phase equilibria.*, Chem. Eng. Sci., (2002) 57, 1511-1520.
- [61] **Sundmacher, K. ; Kienle, A. ;** *Reactive distillation status and future directions.*, (2003), Wiley-VCH, Weinheim, p. 278
- [62] **Tischmeyer, M. ; Arlt, W. ;** *Determination of binary vapor-liquid equilibria of three fast reacting esterification systems.*, Chem. Eng. Proc., (2004) 43, 357-367
- [63] **Varga, V. ; Frits, E. R. ; Gerbaud, V. ; Fonyo, Z. ; Joulia X. ; Lelkes, Z. ; Rev E. ;** *Separation of azeotropes in batch extractive stripper with intermediate entrainer.*, ESCAPE-16 and PSE 2006, Garmisch-Partenkirchen, (2006)
- [64] **Wang, L. ; Li, P. ; Wozny, G. ; Wang, S. ;** *A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state.*, Comp. Chem. Eng., (2003), 27(10),1485-1497
- [65] **Xu, Z. ; Dudukovic, M. P. ;** *Modeling and simulation of semi-batch photo reactive distillation.*, Chem. Eng. Sci., (1999), 54(10), 1397-1403
- [66] **Yatim H., Moszkowicz P., Otterbein M., Lang P.** *Dynamic simulation of a batch extractive distillation process*, Comp. Chem. Eng. (1993) 17, S57.
- [67] **Zielinska-Nadolska, I. ; Warmuzinski, K. ; Richter, J. ;** *Zeolite and other hétérogèneous catalysts for the transesterification reaction of dimethyl carbonate with ethanol.*, Catalysis Today, (2006),114, 226-230